

SÉRIE A, N° 1105

N° D'ORDRE :

1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger LAGRAVE

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION DE QUELQUES OXYDES
D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS AROMATIQUES ET
DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPOSITION QUI S'Y
RATTACHENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1927 devant la Commission d'examen

MM. G. CHABRIÉ... *Président.*

JEAN PERRIN...

M^{me} RAMART-LUCAS } *Examineurs.*

M. TIFFENEAU }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

SÉRIE A, N° 1105

N° D'ORDRE :

1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger LAGRAVE

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION DE QUELQUES OXYDES
D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS AROMATIQUES ET
DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPOSITION QUI S'Y
RATTACHENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1927 devant la Commission d'examen

MM. C. CHABRIÉ... *Président.*

JEAN PERRIN...

M^{me} RAMART-LUCAS

M. TIFFENEAU....

} *Examineurs.*

PARIS

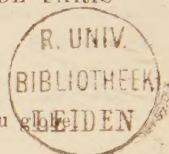
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.

Doyen..... CH. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX. H. LEBESGUE.
V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.
A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. G. SAGNAC.

<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	H. ANDOYER.....	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	E. HAUG	Géologie.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	ÉMILE BOREL	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT	Théorie des groupes et calc. des variat.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY....	Physique.
CHARLES PÉREZ ...	Zoologie.	
LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.	
R. LESPIEAU	Théories chimiques.	
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	
E. BLAISE.....	Chimie organique.	
P.-A. DANGEARD..	Botanique.	
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
P. WINTREBERT ..	Anatomie et histologie comparées.	
O. DUBOSCQ	Biologie maritime.	
G. JULIA	Mathématiques générales.	
A. JOB.....	Chimie générale.	
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.	
L. LUTAUD.....	Géographie physique.	
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.	

E. HÉROUARD..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PEGHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
R. DONGIER	Physique du globe.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.).
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
H. BÉNARD	Physique (P.C.N.).		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK

A MON MAITRE

Monsieur MARC TIFFENEAU

Professeur de Pharmacologie à la Faculté de Médecine.
Pharmacien des Hôpitaux.

Témoignage de respectueux attachement.

A Mademoiselle JEANNE LÉVY

Docteur ès sciences physiques.

Témoignage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Témoignage d'affection.

ÉTUDE DE L'ISOMÉRISATION DE QUELQUES OXYDES D'ÉTHYLÈNE TRISUBSTITUÉS AROMATIQUES ET DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPOSITION QUI S'Y RATTACHENT

INTRODUCTION

L'étude des oxydes d'éthylène a pris depuis quelques années une extension et une importance de plus en plus grandes. D'une part, depuis que Prilesjaieff ⁽¹⁾ a décrit une méthode permettant de préparer aisément et à l'état de pureté ces composés par fixation d'une molécule d'oxygène sur les carbures éthyléniques correspondants, il est devenu possible d'obtenir régulièrement un grand nombre de ces oxydes et d'en réaliser les types les plus divers ; d'autre part, leur faculté d'isomérisation, sous l'influence de certains réactifs, a rendu leur étude particulièrement intéressante en raison de l'importance des questions d'ordre théorique qui s'y rattachent.

Cette isomérisation, qui implique la rupture d'une des liaisons de l'atome d'oxygène pontal comporte, en effet, deux possibilités qui, elles-mêmes, dépendent vraisemblablement

⁽¹⁾ PRILESJAEFF B. (1909), t. XLII, p. 4811, *Journ. Ch. Russe* (1910), t. XLII, p. 1387 (1911), t. XLII, p. 609, (1912), t. XLIV, p. 613.

des capacités affinitaires des radicaux substituants. L'étude d'un tel phénomène doit donc fournir des renseignements précieux concernant la valeur comparative des capacités affinitaires.

Au point de vue énergétique, l'isomérisation des oxydes d'éthylène paraît être également digne d'intérêt, car elle implique une transformation intramoléculaire s'effectuant le plus souvent par la seule action de la chaleur, et soumise à certaines lois dont il sera possible d'étudier ultérieurement l'influence sur la nature des produits qui en résultent.

Enfin, il est un dernier point que l'étude de ces oxydes a permis d'aborder, c'est celui qui a trait aux aptitudes migratrices des divers radicaux ou atomes. On sait, en effet, que l'isomérisation des oxydes d'éthylène est accompagnée nécessairement de la migration d'un atome d'hydrogène ou d'un radical hydrocarboné. On peut donc se placer dans des conditions de structure telles qu'il soit possible de comparer, tantôt l'atome d'hydrogène à d'autres radicaux, tantôt deux radicaux quelconques entre eux. C'est précisément l'un des buts principaux que nous nous sommes proposé d'atteindre dans cette étude. Nous avons considéré exclusivement le cas comportant la comparaison, à ce point de vue, de l'atome d'hydrogène avec un radical R variable, le type d'oxyde restant le même pour tous les exemples choisis. Certains résultats antérieurement acquis nous ont guidé dans le choix de ce type d'oxyde ; nous allons les rappeler ici très brièvement.

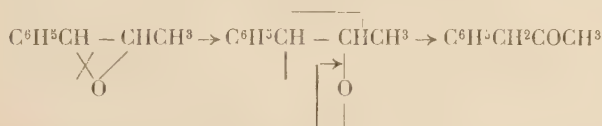
L'étude effectuée il y a environ une vingtaine d'années

avec les molécules $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^2$ et $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^2 \end{array}$, qui subis-

sent des isomérisations conduisant à des aldéhydes ⁽¹⁾, a

⁽¹⁾ IPATIEFF, LÉONTOWICH *D. Ch. G.* (1903), t. XXXIX, p. 2016 ; TIFFE-NEAU et FOURNEAU, *C. R. Ac. Sc.* (1905), t. CXL, p. 1595.

permis récemment de mettre en évidence que la capacité affinitaire de certains radicaux hydrocarbonés doit être considérée comme supérieure à celle d'un atome d'hydrogène. D'autre part, Hoering ⁽¹⁾, puis Fourneau et Tiffeneau ⁽²⁾, en constatant, vers la même époque, l'isomérisation des oxydes d'arylpropylène en arylacétone ont permis aux chimistes s'occupant de ces questions d'apporter un nouvel argument en faveur de la plus grande capacité affinitaire du radical phényle par rapport à celle du radical méthyle ⁽³⁾ :



Les nombreuses recherches effectuées depuis n'ont fait que confirmer et préciser ces données, de sorte que nous avons pu, en choisissant le type d'oxyde diarylé asymétrique $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O})\text{CHR}$, prévoir d'une façon à peu près certaine que la rupture de la liaison oxydique se produirait constamment du côté de l'atome de carbone porteur des deux noyaux aromatiques. Nous allons voir que, sauf dans un seul cas, facile à expliquer, l'expérience a confirmé nos prévisions.

Considérons les deux schémas qui représentent les deux modes de rupture de l'oxygène pontal dans les oxydes d'éthylène ci-dessus :



Les résultats expérimentaux montrent que c'est suivant le schéma (II) que se produit généralement l'isomérisation. Le

⁽¹⁾ HOERING *D. Ch. G.* (1905), t. XXXVIII, p. 3477.

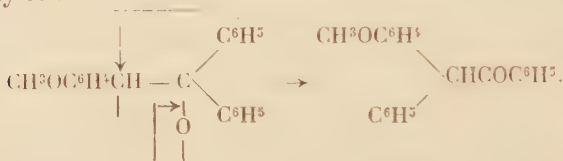
⁽²⁾ FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R. Acad. Sc.* (1905), t. CXXI, p. 662.

⁽³⁾ TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Influences exercées par les atomes*, etc. Deuxième Conseil de Chimie, Bruxelles, 1925 (Paris, Gauthier-Villars, 1926, p. 297).

schéma (I) ne s'applique que dans un seul cas, celui où l'on substitue à R un noyau benzénique p.méthoxylé :

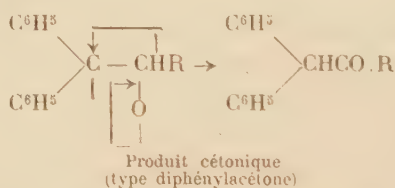


c'est-à-dire un radical dont la capacité affinitaire l'emporte de beaucoup sur celle du radical phényle. Dans ce cas particulier, la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté du radical anisyle car on obtient un dérivé désoxybenzoïnique qui provient de la migration nécessaire de l'un des deux radicaux phényles :

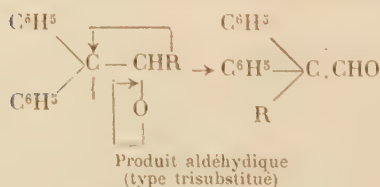


Anisyl.1 diphenyl.1.2.éthanone.2.
(syn.: Anisyl'désoxybenzoïne)

Au contraire, pour tous les autres cas, nous avons constaté que l'isomérisation se produisait suivant le schéma (II), c'est-à-dire par rupture de la liaison oxydique relative à l'atome de carbone porteur des deux radicaux phényles. Ce schéma comporte, comme on le voit ci-dessous, deux possibilités de migration :



Migration de l'atome d'hydrogène.



Migration du radical R.

Les résultats expérimentaux, interprétés d'après ces schémas, permettent de conclure que, pour un même oxyde, la migration de l'atome d'hydrogène peut, dans certains cas, se produire d'une manière exclusive et engendrer uniquement un produit cétonique, alors que, dans d'autres cas, c'est la migration du radical R qui a lieu, mais toujours accompagnée d'une migration de l'atome d'hydrogène. Autrement dit, la formation du produit aldéhydique implique la production simultanée, dans des proportions variables suivant la nature du radical R, de son isomère du type diphénylacétone. Nous discuterons au cours de ce travail quelles sont les particularités de structure que doivent présenter les divers radicaux R pour que l'on observe soit l'un, soit l'autre de ces deux types de migration.

Ajoutons que les oxydes dont nous avons fait la synthèse ont été isomérisés dans des conditions aussi semblables que possible, en l'espèce par simple distillation, soit à la pression atmosphérique, soit à une pression réduite convenable. Le choix d'un tel mode opératoire, à l'exclusion de tout autre, a été dicté par des considérations qui seront développées ultérieurement en même temps que seront exposées certaines questions d'ordre théorique s'y rattachant. On trouvera ci-après le plan que nous nous proposons de suivre en ce qui concerne l'exposé de ces questions théoriques ainsi que pour la description des réactions transpositrices que nous avons étudiées.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE. — Considérations générales sur les diverses phases de la préparation des oxydes d'éthylène du type : $(C^6H^5)^2 \cdot \overline{C \cdot O} \cdot CHR$ et sur leur isomérisation par la chaleur.

Chapitre premier. — Généralités sur la préparation des alcools tertiaires : $(C^6H^5)^2.COCH^2R$ et déshydratation provoquée ou spontanée de ces alcools.

§ 1. — Action des halogénures de magnésium-acoylé sur la benzophénone. Etude de cette réaction et des phénomènes secondaires auxquels elle donne lieu.

§ 2. — Action du bromure de magnésium-phényle sur les éthers-sels RCH^2COOX .

Chapitre II. — Généralités sur l'oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques $(C^6H^5)^2.C \equiv CHR$.

Chapitre III. — Généralités sur l'isomérisation des oxydes d'éthylène.

§ 1. — Influence exercée par les divers réactifs isomérisants : leurs inconvénients.

§ 2. — Isomérisation par la chaleur : ses avantages. Description du mode opératoire.

§ 3. — Exposé des résultats obtenus et discussion sur la valeur de ces résultats.

DEUXIÈME PARTIE. — Etude expérimentale.

Chapitre premier. — Diphényl.1.1.propène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.propène.1.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.propène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

§ 4. — Action de la chaleur sur la diphénylméthylacétaldéhyde.

Chapitre II. — Diphényl.1.1.butène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.butène.1.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.butène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

§ 4. — Action de la chaleur sur la diphényléthylacétaldéhyde.

Chapitre III. — Diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1.

a) Préparation à partir du bromure de magnésium-isobutyle et de la benzophénone.

b) Préparation à partir du bromure de magnésium-phényle et de l'isovalérate d'éthyle.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

Chapitre IV. — Diphényl.1.1.pentène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.pentène.1.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.pentène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

Chapitre V. — Diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1.

Chapitre VI. — Diphényl.1.1.hexène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Diphényl.1.1.hexène.1.

§ 2. — Oxyde de diphényl.1.1.hexène.1.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

Chapitre VII. — Triphényl.1.1.3.propène.1 et oxyde correspondant.

§ 1. — Triphényl.1.1.3.propène.1.

§ 2. — Oxyde de triphényl.1.1.3.propène.1.

§ 3. — Action de la chaleur sur l'oxyde.

a) Distillation sous pression réduite, avec ou sans ponce sulfurique ;

b) Distillation à la pression atmosphérique.

Chapitre VIII. — Triphényléthylène et oxyde correspondant.

§ 1. — Triphényléthylène.

§ 2. — Oxyde de triphényléthylène.

§ 3. — Isomérisation de l'oxyde.

§ 4. — Aldéhyde triphénylacétique.

§ 5. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde triphénylacétique.

§ 6. — Action de la chaleur sur le triphényl.1.1.2. éthanediol.1.2.

Chapitre IX. — Diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène et oxyde correspondant.

§ 1. — Action du bromure de magnésium-anisyle sur l'aldéhyde diphénylacétique : diphényl.1.1.anisyl.2.éthanol.2.

§ 2. — Diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène.

§ 3. — Diphényl.1.1.anisyl.2.éthanone.2.

§ 4. — Oxyde de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène.

§ 5. — Action de la chaleur sur l'oxyde :

a) Isomérisation par la chaleur seule ;

b) Isomérisation en présence de ponce sulfurique.

Chapitre X. — Action de l'acide perbenzoïque sur le tétraphényléthylène.

§ 1. — Généralités.

§ 2. — Considérations sur la préparation du tétraphényléthylène.

§ 3. — Oxyde de tétraphényléthylène.

TROISIÈME PARTIE. — Etude théorique de l'isomérisation des oxydes d'éthylène dans ses rapports avec les capacités affinitaires (Rupture de l'oxygène pontal et migrations consécutives).

Chapitre premier. — Capacités affinitaires des radicaux organiques.

Chapitre II. — Rupture de l'oxygène pontal. Influence des capacités affinitaires des radicaux substituants sur le sens de cette rupture.

§ 1. — Faits observés antérieurement.

§ 2. — Résultats nouveaux fournis par les oxydes $(C^6H^5)^2.C.O.CHR.$

Chapitre III. — Migrations consécutives à la rupture.

Etude des phénomènes migrateurs dans leurs rapports avec les capacités affinitaires.

§ 1. — Faits observés antérieurement.

§ 2. — Résultats nouveaux fournis par les oxydes
 $(C^6H^5)^2.C.O.CHR.$

§ 3. — Examen critique des irrégularités constatées dans les rapports entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires. Essai de systématisation.

§ 4. — Conclusions.

Conclusions générales.

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES DIVERSES PHASES DE LA PRÉPARATION

DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE DU TYPE : $(C^1H^2)_2C.O.CHR$
ET SUR LEUR ISOMÉRISATION PAR LA CHALEUR.

On ne connaît à l'heure actuelle qu'un nombre très limité de méthodes susceptibles de conduire aux oxydes d'éthylène substitués aromatiques. Jusqu'à ces dernières années, certains d'entre eux avaient été obtenus, soit par action de la chaleur sur divers hydrates d'ammonium quaternaires dérivés des aminoalcools ⁽¹⁾, soit par élimination d'une molécule d'hydracide à partir des α -halohydrines ⁽²⁾ sous l'influence de la potasse caustique, ou, exceptionnellement, dans le cas de certaines iodhydrines, de l'azotate d'argent. Toutefois, l'impossibilité de préparer d'une façon pratique par ces procédés une quantité suffisante de produit exempt d'isomères cétoniques ou aldéhydiques constituait un gros obstacle pour le genre de recherches que nous nous étions proposé d'entreprendre. Nous avons alors fait appel à la méthode de Prilesjaieff ⁽³⁾ qui repose sur une réaction très régulière donnant directement les oxydes à partir des dérivés éthyléniques, qui le plus souvent sont assez faciles à préparer. L'oxydation directe de ces dérivés éthyléniques, en présence de

⁽¹⁾ RADE et HALLENSLEBEN, *D. Ch. G.* (1910), t. XLIII, p. 884.

⁽²⁾ Voir notamment : FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.* (1905), t. CXLI, p. 462; TIFFENEAU, *Ann. Phys. Chim.* (1907), t. X, p. 180 et suiv. ; A. BÉHAL et TIFFENEAU, *Bull. S. Ch.* (1908), t. III, p. 318.

⁽³⁾ PRILESJAIEFF, *loc. cit.*

l'hydropéroxyde de benzoyle : $C^6H^5CO.O.OH$ (acide perbenzoïque) se fait communément, soit en solution étherée, soit en solution chloroformique.

Avant d'exposer les résultats concernant les diverses oxydations que nous avons faites par ce procédé, nous étudierons l'obtention des dérivés éthyléniques en exposant successivement la préparation des alcools tertiaires de formule générale : $(C^6H^5)^2.C(OH)CH^2.R$, et leur déshydratation qui conduit aux dérivés éthyléniques cherchés. Nous développerons tout spécialement l'étude de la préparation des alcools tertiaires par les dérivés organomagnésiens, car cette étude nous a conduit à des observations qui permettent de faire certaines conclusions intéressantes concernant notamment les propriétés réductrices que présentent ces dérivés.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la préparation des alcools tertiaires de formule : $(C^6H^5)^2.C(OH)CH^2.R$, et déshydratation provoquée ou spontanée de ces alcools.

Les alcools tertiaires $(C^6H^5)^2.C(OH)CH^2.R$ s'obtiennent, d'une façon générale, soit par action des halogénures de magnésium-alcoyle sur la benzophénone, soit par action du bromure de magnésium-phényle sur les éthers-sels de la forme RCH^2COOX .

§ 1. — ACTION DES HALOGÉNURES DE MAGNÉSIUM-ALCOYLE SUR LA BENZOPHÉNONE. ÉTUDE DE CETTE RÉACTION ET DES PHÉNOMÈNES SECONDAIRES AUXQUELS ELLE DONNE LIEU.

Pour les premiers termes, c'est-à-dire pour $R = CH^3$ ⁽¹⁾, $R = C^2H^5$ ⁽²⁾, le rendement en alcool tertiaire est très satis-

(1) HELL et BAUER, *B.*, 37 (1904), p. 231 ; KLAGES et HEILMANN, *B.*, 37 (1904), p. 1450.

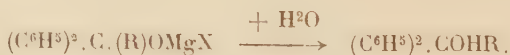
(2) KLAGES et HEILMANN, *loc. cit.*

faisant. Toutefois, dans le second cas, il peut y avoir, dans certaines conditions une déshydratation spontanée du carbinol, au moment de l'hydrolyse, ce qui permet d'obtenir directement jusqu'à 20 o/o de carbure éthylénique (diphényl. i. i. butène. i.). Lorsqu'on s'élève dans la série, c'est-à-dire pour $R = C^3H^7$, $R = iC^3H^7$, la déshydratation spontanée devient totale et on ne peut plus isoler l'alcool tertiaire : celui-ci est intégralement transformé en dérivé éthylénique. Cependant, les rendements en carbure sont assez médiocres par suite de la production simultanée de benzopinacone et surtout de benzhydrol, imputable à une réduction apparente de la benzophénone.

Des faits analogues concernant la réaction de Grignard ont été déjà signalés à plusieurs reprises, et diverses théories se sont fait jour en vue de les expliquer. Celle que propose V. Grignard (1) paraît particulièrement séduisante et les faits que nous avons observés en sont une confirmation. Selon cet

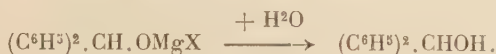
auteur, il se fait tout d'abord un étherate $(C^2H^5)^2 > O \begin{matrix} \swarrow MgX \\ \searrow R \end{matrix}$ auquel la molécule antagoniste, ici la benzophénone, s'additionne pour donner le complexe $R \cdots \overset{\cdot}{O} \begin{matrix} \parallel \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}$. Ce com-

plexe passe ensuite à une forme stable dont l'hydrolyse conduit : 1° Soit à l'alcool tertiaire normal, si l'on suppose que le radical R est venu se fixer sur le carbone substitué par les deux phényles :



(1) V. GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, (1913), t. XIII, p. 513; (1926), t. XXXIV, p. 1285.

2° Soit au benzhydrol, si l'on admet que le radical R a fourni à ce carbone un atome d'hydrogène :



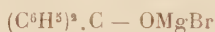
Dans ce cas, le magnésien joue indirectement le rôle d'un réducteur. L'expérience nous a permis de justifier ces conceptions à l'aide d'un procédé très simple qui consiste à séparer, une fois la réaction terminée, le complexe cristallin insoluble de la solution étherée qui occupe la partie supérieure du ballon, puis à traiter séparément ce précipité et la liqueur ainsi obtenus par l'eau glacée. *L'hydrolyse du complexe insoluble* permet en effet d'isoler, suivant les cas, soit un mélange d'alcool tertiaire et de carbure éthylénique dérivant de cet alcool, soit un mélange de benzhydrol et de carbure non saturé provenant de la déshydratation spontanée du carbinol normal. Par contre, *l'hydrolyse de la solution étherée* ne fournit ni benzhydrol, ni alcool tertiaire, ni carbure éthylénique dérivé mais seulement une petite quantité de benzopinacone. En outre, on constate qu'il se forme un peu de magnésie, ce qui permet d'affirmer que la benzopinacone isolée ne provient pas, tout au moins en totalité, d'une réduction effective de la benzophénone due à la production d'hydrogène libre au sein du magnésien. Il y a donc lieu de se demander quel est le mécanisme réactionnel qui préside à ce nouveau type de réduction indirecte, et diverses hypothèses peuvent être envisagées.

Certains auteurs admettent que sous l'influence de la chaleur, il se fait de l'halohydrure de magnésium HMgX qui agit ensuite comme réducteur sur la cétone. C'est une théorie difficilement acceptable. En effet, d'une part, le complexe HMgX en dépit de nombreux essais, n'a jamais pu être produit directement et, d'autre part, on constate qu'il y a réduction dans des cas où le radical R du magnésien n'est pas susceptible de céder un atome d'hydrogène. De telles considérations ne peuvent donc valablement s'appliquer à la

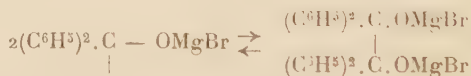
formation de benzopinacone que nous avons observée, et, pour expliquer la présence de ce glycol dans les produits de la réaction, il nous paraît nécessaire de faire état des observations récentes de Gomberg et Bachmann (¹). Par analogie avec les phénomènes de réduction par les magnésiens que ces auteurs décrivent, on peut en effet admettre que la formation de benzopinacone résulte, en ce qui concerne nos expériences, de l'addition de cristaux d'iode à l'éther anhydre constituant le milieu réactionnel, addition que nous pratiquons d'une façon constante en vue d'accélérer à ses débuts l'action du magnésien sur l'halogénure d'alcoyle utilisé. Dans cette hypothèse, l'agent actif de la réduction est constitué par un bromure de magnésium : Mg^2Br^2 résultant de la réaction réversible :



et qui, s'additionnant à l'atome d'oxygène du groupe — co — de la benzophénone, conduit au radical libre



ce radical donnant lieu aussitôt à un équilibre avec le complexe bimoléculaire :



équilibre tel que l'hydrolyse fournit à peu près exclusivement de la benzopinacone.

Dans le domaine de nos recherches, l'hydrolyse de la liqueur étherée, après la séparation du complexe insoluble, donnant une certaine proportion de magnésie, cette théorie doit être adoptée, tout au moins dans la mesure où l'on peut affirmer qu'aucune réduction directe n'intervient. Ajoutons que, contrairement à ce qui a lieu pour ce glycol, la tempé-

(¹) M. GOMBERG et W. E. BACHMANN, *Journ. Am. Chem. Soc.* (1927), t. XLIX, p. 236.

rature à laquelle on fait le magnésien ne paraît pas influencer sur les proportions relatives d'alcool tertiaire, de dérivé éthylénique et de benzhydrol résultant de l'hydrolyse du complexe insoluble. Par contre, les conditions dans lesquelles on effectue cette hydrolyse peuvent donner lieu à des remarques intéressantes. Voici d'ailleurs quelques détails complémentaires concernant les résultats que nous avons obtenus.

1° Action du bromure de magnésium-propyle sur la benzopinacone. Il est nécessaire de chauffer pendant la préparation du magnésien pour obtenir de la benzopinacone (de 1 à 2 o/o au plus). L'hydrolyse du complexe insoluble dans l'éther, faite au moyen de glace pilée, donne 5 o/o environ de diphényl.1.1.butène.1 (1). En aucun cas, nous n'avons obtenu de benzhydrol.

2° Action des bromures de magnésium-butyle et de magnésium-isobutyle sur la benzophénone. Le fait de chauffer pendant l'addition de benzophénone permet d'isoler dans les produits de la réaction un peu de benzopinacone (2 à 3 o/o au plus). En outre, l'hydrolyse faite à l'eau glacée donne un mélange de benzhydrol (40 o/o environ) et d'une huile (60 o/o) fixant le brome avec un dégagement de chaleur appréciable. Nous avons pu constater, enfin, que la chaîne ramifiée paraissant favoriser la production de benzhydrol.

3° Action du bromure de magnésium-phényléthyle sur la benzophénone. Dans les conditions normales de la réaction, on obtient 5 o/o environ de benzopinacone. L'hydrolyse faite à l'eau glacée conduit à un mélange d'alcool tertiaire (C^6H^5)².COHCH².CH².C⁶H⁵ (43 o/o), de carbure éthylénique correspondant (20 o/o), de benzhydrol (27 o/o), et de son éther-oxyde (3 o/o), provenant vraisemblablement d'une

(1) Inversement, Klages conseille, pour éviter la formation de carbure éthylénique dans des cas analogues, de faire l'hydrolyse au moyen d'une solution glacée de chlorhydrate d'ammoniaque faiblement ammoniacale. KLAGES : B. 35 (1902), pp. 1245, 2633, 3506 ; B. 37 (1904), pp. 649, 924 ; B. 38 (1905), p. 2221 ; B. 39 (1906), p. 2306.

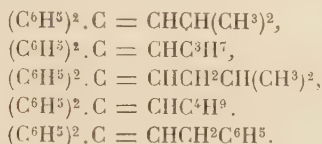
déshydratation partielle de cet alcool consécutive à la distillation fractionnée. Lorsqu'on verse la benzophénone en solution étherée dans le complexe maintenu entre 0° et 5° , il ne se fait plus de benzopinacone. Toutefois, les rendements en alcool tertiaire ne sont pas améliorés parce que, d'une part, la proportion relative de benzhydrol est à peine modifiée et que, d'autre part, la réaction se trouve à cette température nécessairement ralentie, de telle sorte qu'une assez grande quantité de cétone reste inattaquée.

En résumé, sauf ce qui concerne les complexes suivants : C^2H^5MgBr , C^3H^7MgBr , $C^6H^5CH^2MgBr$, ce procédé de préparation ne conduit pas nécessairement aux alcools tertiaires, ou bien il implique des rendements en carbinol incertains ou médiocres. Par contre la déshydratation spontanée peut, à première vue, pour les termes supérieurs, fournir directement les carbures éthyléniques cherchés. Malheureusement, il est impossible d'éliminer, dans les huiles ainsi obtenues, la présence de traces de benzophénone qui subsistant, dans l'oxyde correspondant et par suite dans le produit d'isomérisation, sont susceptibles de donner des dérivés cristallisés (oximes, semicarbazones) qui viennent fausser les identifications. A ce point de vue, l'emploi des éthers-sels est beaucoup plus avantageux et permet d'obtenir facilement des carbures exempts d'impuretés combinables, soit à l'hydroxylamine, soit à la semicarbazide.

§ 2. — ACTION DU BROMURE DE MAGNÉSIUM-PHÉNYLE SUR LES ÉTHERS-SELS DE FORMULE GÉNÉRALE $R.CH^2.COOX$.

Cette réaction a été la plus étudiée, notamment par H. Masson⁽¹⁾. Nous l'avons utilisée pour préparer les cinq carbures éthyléniques suivants :

(1) Masson, *C. R. Ac. Sc.* (1902), t. CXXXV, p. 534.



parmi lesquels les trois derniers ont été antérieurement décrits.

D'une façon générale, par hydrolyse des magnésiens on obtient directement une huile fixant énergiquement le Br (sauf dans le cas où $\text{R} = \text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$, le rendement en alcool tertiaire étant de 90 o/o) et qu'on soumet à un entraînement de quelques heures à la vapeur d'eau pour éliminer le diphényle (1). La distillation sous pression réduite du produit non entraîné, en présence de deux ou trois fragments de ponce sulfurique, permet alors d'isoler le carbure à l'état pur. Nous décrirons ultérieurement en détail les carbures nouveaux ainsi préparés. Il nous reste maintenant à exposer quelques généralités concernant la préparation et l'emploi de l'acide perbenzoïque. C'est ce que nous allons faire dans un deuxième chapitre.

CHAPITRE II

Généralités sur l'oxydation perbenzoïque, des dérivés éthyléniques $(\text{C}^6\text{H}^5)^2.\text{C} = \text{CHR}$.

Lorsque j'ai entrepris le présent travail, l'application exacte de la méthode de Prilesjaieff en vue d'obtenir, dans des séries voisines, de semblables composés, avait conduit, au point de vue de l'obtention du réactif oxydant, à des rendements généralement très médiocres. Il n'était donc pas

(1) On peut à la rigueur se dispenser d'entraîner pour les trois derniers carbures, leurs points d'ébullition étant suffisamment éloignés de celui du diphényle pour qu'il soit possible de les séparer de ce corps par distillation fractionnée.

permis d'espérer, en se bornant à opérer strictement suivant les indications de l'auteur russe, que des quantités suffisantes d'oxydes puissent être isolées. Nous nous sommes donc attaché, Mlle J. Levy et moi, à déterminer la cause principale susceptible de diminuer les rendements en acide perbenzoïque d'une façon aussi notable, et nous avons pu constater qu'elle tenait à la très faible solubilité du peroxyde de benzoyle dans l'éther refroidi, cette faible solubilité ayant pour conséquence de faire échapper à l'action de l'éthylate de sodium une portion importante du peroxyde utilisé. Nous avons été ainsi amenés à substituer le toluène à ce solvant et, à partir de ce jour, les rendements en réactif oxydant ont oscillé entre 80 et 95 o. o ⁽¹⁾.

Comme, d'autre part, tous les carbures éthyléniques que nous avons préparés ont donné très aisément par ce procédé les oxydes correspondants, nous avons pu obtenir chaque fois des quantités atteignant 30 ou 35 g. de produit rigoureusement exempt d'isomères à fonction cétonique ou aldéhydrique. Les oxydations ont été faites soit en solution chloroformique, soit en solution étherée, et, sauf pour le cas particulier du tétraphényléthylène à la température du laboratoire (18° à 20°).

D'une façon générale les facteurs principaux qui influent sur la vitesse de l'oxydation sont les suivants :

1° La nature du carbure éthylénique. Divers auteurs ⁽²⁾ ayant entrepris à différentes reprises l'étude des vitesses d'oxydation de certaines molécules non saturées sous l'influence du réactif de Prilesjaïeff, ont été amenés à formuler des conclusions intéressantes en faisant varier notamment, d'une manière systématique la structure de ces molécules.

⁽¹⁾ Pour la bibliographie complète du procédé de Prilesjaïeff ainsi que pour tous les détails concernant les modifications que nous avons introduites, voir : JEANNE LEVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.* (1936), t. XXXVII, p. 1597.

⁽²⁾ Voir notamment BARKER, *Repts. Chem. Soc. Pays-Bas* (1910), t. XLIV, p. 90 et H. MEERWEIN, *J. pr. Ch.* (1936), t. CXIII, pp. 9-19.

Toutefois, les substitutions concernant le radical R que nous avons faites dans le carbure de la forme $(C^6H^5)^2.C \equiv CHR$ ayant été provoquées par des considérations d'un ordre tout différent, nous ne devons point nous étonner de n'avoir pu mettre en évidence d'une façon suffisamment nette une variation régulière de l'oxydabilité des carbures correspondants parallèlement à l'évolution d'une propriété commune à tous les radicaux substituant R, par exemple leur capacité affinitaire. En effet, si le tétraphényléthylène, ainsi que nous l'avons déjà signalé, est difficilement oxydable par l'acide perbenzoïque, le diphenyl.1.1 anisyl.2.éthylène, par contre, passe très rapidement à l'état d'oxyde, même vis-à-vis de son homologue exempt de substitution p-méthoxylée, le triphényléthylène. Enfin, les carbures dans lesquels $R = CH^2C^6H^5$, $R = C^xH^{x+1}$, s'oxydent aisément, sans qu'il soit possible à ce point de vue d'établir des différences nettes entre eux.

2° La nature du solvant, et, surtout, la concentration en acide perbenzoïque exercent par contre une influence prépondérante et régulière, le chloroforme donnant lieu à des oxydations un peu plus rapides que l'éther et, pour une même quantité de réactif oxydant, le fait de doubler le volume du solvant pouvant faire passer la durée de l'oxydation d'une journée à une semaine.

3° L'influence de la température est également manifeste. Ainsi, l'oxydation à froid du tétraphényléthylène, même conduite en solution chloroformique concentrée aurait duré, d'après un essai fait dans ce sens, au moins un mois, alors que nous l'avons effectuée à la température de 45° en 72 heures environ, grâce à l'emploi d'un calorimètre.

CHAPITRE III

Généralités sur l'isomérisation des oxydes d'éthylène.

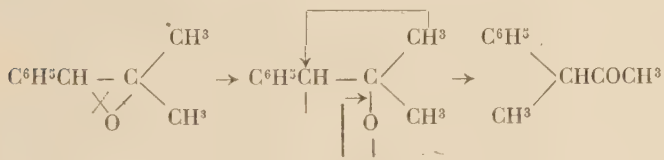
§ 1. — INFLUENCE EXERCÉE PAR LES DIVERS RÉACTIFS
ISOMÉRISANTS : LEURS INCONVÉNIENTS.

L'expérience montre que les oxydes d'éthylène, qui sont des corps parfaitement stables dans les conditions ordinaires de température et de pression, peuvent se transformer en produits isomères à fonction aldéhydrique ou cétonique (1) lorsqu'on les soumet à diverses influences parmi lesquelles on peut distinguer celles d'ordre chimique qui comportent l'emploi de divers réactifs acides ou basiques, et celles exclusivement d'ordre physique qui résultent surtout de l'emploi de la chaleur. Parmi ces divers procédés d'isomérisation, nous avons dû faire un choix précis, notamment en raison de la nécessité dans laquelle nous nous sommes trouvé, pour les raisons d'ordre théorique que nous avons exposées précédemment, d'isomériser les divers oxydes considérés dans ce travail sous l'influence d'un même réactif agissant pour chaque cas dans des conditions aussi semblables que possible. Ce choix pouvait porter sur divers réactifs usuels, *a priori* particulièrement commodes et doués d'une efficacité constante. Malheureusement, une étude approfondie de ces réactifs conduit à penser qu'ils jouent souvent un rôle complexe et peuvent être une cause de perturbations difficiles à préciser. Ainsi, en ce qui concerne l'acide sulfurique, suivant la concentration choisie, et, pour une concentration donnée,

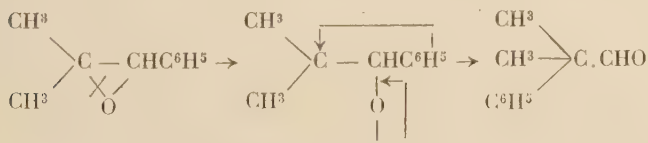
(1) Selon les théories modernes, le passage de la forme stable oxyde à une autre forme stable aldéhydrique ou cétonique implique l'existence d'un état intermédiaire caractéristique ou état critique qui participe à la fois de la forme oxyde initiale et de la forme isomérisée ultérieure (Voir notamment à ce sujet : A. Job, *Bull. S. Ch.* (1923), t. XXXIII, p. 1561).

suivant l'exemple étudié, la transposition a lieu, tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé. Lorsque cet acide est concentré, ces irrégularités ne se manifestent plus, mais une nouvelle cause d'erreurs surgit du fait qu'on observe dans la plupart des cas une action secondaire du réactif sur l'un des produits de la réaction, avec isomérisation consécutive et retour à l'un des corps résultant de la réaction primaire. On conçoit, dans ces conditions, qu'il soit impossible d'affirmer que les divers produits transposés obtenus proviennent tous de cette réaction primaire, la seule intéressante au point de vue qui nous occupe. Pour illustrer ces considérations, nous donnerons quelques exemples caractéristiques :

L'oxyde de diméthylstyrolène (¹) traité par l'acide sulfurique concentré, s'isomérisé en phényl.2.butanone.3, suivant le schéma :



tandis que, distillé à la pression atmosphérique, il se transforme en aldéhyde trisubstituée :

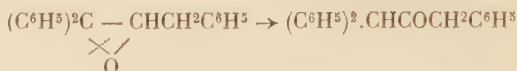


Dans cet exemple, l'influence de l'agent s'est exercée sur le mode de rupture oxydique.

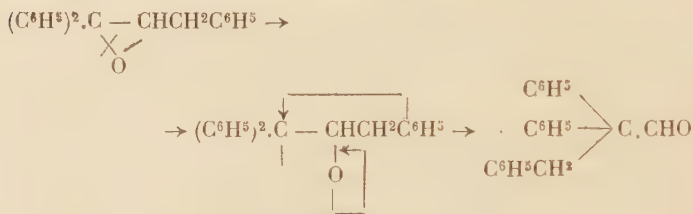
Dans d'autres cas c'est le radical migrateur qui est affecté. Ainsi l'oxyde de triphényl.1.1.3.propène.1, traité par l'acide

(¹) M. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1921), t. XXIX, p. 814 ; M. TIFFENEAU et J. LÉVY, *Bull. S. Ch.* (1926), t. XXXIX, p. 763.

sulfurique concentré, s'isomérise exclusivement en triphényl.1.1.3. propanone.2 :



tandis que, distillé sous une pression réduite convenable, il donne 58 o/o d'aldéhyde trisubstituée, suivant le schéma :



D'ailleurs, si l'on considère la déshydratation des α -glycols, on est conduit à faire des remarques analogues ⁽¹⁾.

L'emploi des divers acides, et notamment de l'acide sulfurique à des concentrations variées présente donc des inconvénients graves, de telle sorte que, rejetant l'emploi de tout réactif, nous avons eu recours exclusivement à l'action de la chaleur. Sans doute pouvait-on craindre que cet agent ne se montre pas toujours efficace, comme cela a été observé dans d'autres séries ⁽²⁾, mais nous avons constaté que les divers

oxydes du type $(C^6H^5)^2.C.O.CHR$ que nous avons étudiés sont tous susceptibles de s'isomériser intégralement par simple distillation, tantôt à la pression atmosphérique, tantôt à une pression réduite déterminée. Enfin, nous avons observé que, contrairement à l'acide sulfurique concentré, la chaleur

⁽¹⁾ TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Phys. Chim.* (1909), t. XVI, p. 237 ; JEANNE LÉVY, *Bull. S. Ch.* (1921), t. XXIX, p. 874 ; TIFFENEAU et ORÉ-KHOFF, *C. R. Ac. Sc.* (1921), t. CLXXII, p. 388 ; TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *loc. cit.*

⁽²⁾ Ainsi l'oxyde de méthyléthylstyrolène dont l'étude est actuellement poursuivie au laboratoire de M. Tiffeneau ne s'isomérise par distillation lente à la pression atmosphérique qu'en présence d'un fragment de chlorure de zinc anhydre.

n'exerce point d'action secondaire, notamment sur les produits à fonction aldéhydique.

§ 2. — ISOMÉRISATION DES OXYDES $(C^6H^5)^2.C.O.CHR$

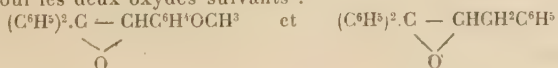
PAR LA CHALEUR.

DESCRIPTION DU MODE OPÉRATOIRE.

Ainsi que nous venons de l'indiquer, il a suffi, pour obtenir une isomérisation totale, de distiller lentement les oxydes soit à la pression atmosphérique, soit à une pression réduite convenable. Lorsqu'on chauffe à la pression atmosphérique, l'isomérisation se produit (tout au moins en ce qui concerne les cas que nous avons étudiés) à une température nettement inférieure à la température normale d'ébullition du corps considéré, déduite de sa température d'ébullition sous une pression réduite telle qu'il n'y ait aucune altération de la fonction oxyde. Cette isomérisation est parfaitement apparente, et se caractérise par un violent bouillonnement qui gagne rapidement le liquide, tandis que, simultanément, il se produit un dégagement de chaleur plus ou moins important mais qui suffit, pour certains oxydes, à porter la masse du liquide à sa température d'ébullition. Dans ces conditions, on peut obtenir une petite fraction qui distille spontanément et l'on constate que le produit ainsi distillé est totalement isomérisé.

En second lieu, nous avons observé que le fait d'ajouter à l'oxyde un petit fragment de ponce sulfurique ne modifiait ni la nature, ni les proportions relatives des produits d'isomérisation, mais intervenait seulement pour abaisser la température à laquelle se produit la rupture oxydique, réduisant ainsi sensiblement la production de résines. Nous avons eu recours à ce procédé dans deux cas particuliers ⁽¹⁾ où la pré-

(1) Pour les deux oxydes suivants :

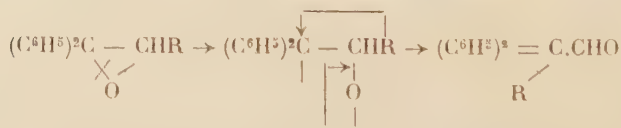


sence de ces résines aurait été incompatible avec une détermination satisfaisante des proportions relatives des produits cétonique et aldéhydique.

§ 3. — EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS ET DISCUSSION SUR LA VALEUR DE CES RÉSULTATS.

Dans les divers cas que nous avons étudiés, on constate que, selon la nature du radical variable R, la molécule se transforme, soit en un produit à fonction cétonique, soit en un mélange de ce produit avec le corps aldéhydique isomère du type trisubstitué. Nous avons exposé précédemment comment les schémas classiques permettent d'interpréter le mécanisme de la formation de ces divers produits, sans nous demander si, réellement, ces produits correspondaient bien à de telles réactions génératrices. En effet, si ce mécanisme ne paraît pas contestable en ce qui concerne la genèse d'un composé à fonction aldéhydique, il est plus discutable, par contre, lorsqu'on l'étend à la formation d'un composé à fonction cétonique, et nous allons essayer de montrer très rapidement pourquoi.

a) *Formation des aldéhydes.* — Si l'on considère tout d'abord la formation d'un produit aldéhydique du type trisubstitué, il ne paraît pas douteux que le passage de la forme oxyde à la forme aldéhyde implique la migration du radical R, puisque, de toute évidence, ce radical change de support carboné au cours de la transformation. Ainsi l'interprétation classique du phénomène, selon le schéma :



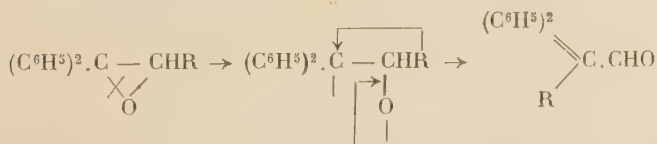
correspond d'une façon objective à la réalité des faits et il est bien difficile, dans un tel cas, d'élever des objections graves contre elle.

b) *Formation des cétones.* — Par contre il est plus difficile d'affirmer que c'est par le même mécanisme d'isomérisation que se forme le produit cétonique, d'une part parce qu'il faut admettre que, pour les divers exemples que nous avons étudiés, les aptitudes migratrices de l'atome d'hydrogène sont supérieures à celles du radical hydrocarboné substituant R, ce qui, pour des comparaisons analogues effectuées dans d'autres séries, a été jusqu'ici peu observé ; d'autre part ce mécanisme doit être sujet à caution par ce fait que l'on a constaté à diverses reprises la transformation des aldéhydes ci-dessus en cétones, il est vrai uniquement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾.

Le premier de ces arguments est dénué de valeur eu égard à l'insuffisance des données expérimentales acquises, cette insuffisance ne permettant pas, à l'heure actuelle, de rapprocher à ce point de vue précis les réactions transpositrices que l'on observe chez des composés se rattachant à des séries différentes.

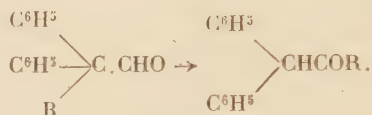
Le second argument mérite par contre d'être examiné de près. En effet, par analogie avec ce qui vraisemblablement a lieu lorsqu'on déshydrate certains α -glycols par l'acide sulfurique concentré, on peut admettre, *a priori*, que le passage de l'oxyde à la forme cétonique isomère se fait par une double transposition :

1° Sous l'influence de la chaleur, l'oxyde s'isomérisant en aldéhyde trisubstituée par migration du radical R :



(¹) S. DANILOFF, *Journ. Soc. Ch. Russe* (1917), p. XLIX, p. 282 ; S. DANILOFF, *Journ. Soc. Ch. Russe* (1919), t. LI, p. 97 ; A. ORÉKHOFF et TIFFE-NEAU, *C R Ac. Sc.* (1926), t. CLXXXII, p. 68 ; S. DANILOFF et VENUS-DANILOVA, *B.*, 59 (1926), p. 377 ; S. DANILOFF et VENUS-DANILOVA, *Journ. Soc. Ch. Russe* (1926), t. LVII, p. 347.

2° Et l'aldéhyde formée, instable à la température de l'isomérisation, se transformant à son tour en produit cétonique :



La comparaison entre l'atome d'hydrogène et le radical R, pour être considérée comme effective, doit donc résulter nécessairement d'une isomérisation de l'oxyde provoquée par un réactif qui, appliqué successivement et dans des conditions identiques, d'une part, à cet oxyde, et, d'autre part, à l'aldéhyde trisubstituée préparée par une autre voie ⁽¹⁾ conduise à des corps ou à des mélanges de corps différents entre eux. Avant de se rallier à la thèse de la transformation directe, il est donc nécessaire de s'assurer que le réactif isomérisant choisi ne fait point passer le produit aldéhydique à l'état de cétone isomère. Cette vérification a été faite avec certaines aldéhydes dont la théorie permettait de prévoir la formation, et, *en aucun cas, nous n'avons pu constater que de telles isomérisations aient eu lieu sous la seule influence de la chaleur* : elles paraissent jusqu'ici être exclusivement provoquées par l'acide sulfurique concentré. D'une façon générale, on doit donc admettre avec un grand degré de certitude que l'isomérisation des oxydes se fait, tantôt en aldéhydes, tantôt en cétones, suivant une transformation *directe* et sur le mécanisme de laquelle il ne subsiste, par suite, guère de doute en ce qui concerne notamment la nature des radicaux ou atomes migrants.

(¹) Les aldéhydes trisubstituées de la forme $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ que

nous avons étudiées à ce point de vue, ont été préparées par transposition hydrobenzoïnique des alcoylhydrobenzoïnes correspondantes consécutives à des déshydratations faites avec l'acide sulfurique dilué, suivant la méthode de M. Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*

Nous allons maintenant exposer l'étude des réactions d'isomérisation que subissent les oxydes de la forme :

$(\text{C}^6\text{H}^5)^2.\overline{\text{C.O.CHR}}$. Dans ces molécules, nous nous sommes attaché à faire varier le plus possible la nature du radical substituant R, aussi bien au point de vue de sa structure que de sa masse moléculaire. A cet effet, nous avons pris successivement pour R :

1° des radicaux alcoylés, soit à chaînes linéaires tels que : Méthyle, Ethyle, Propyle, Butyle, soit à chaînes ramifiées tels que : Isopropyle, Isobutyle.

2° des radicaux aromatiques, substitués ou non tels que : Phényle C^6H^5 et Anisyle $\text{CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^4$ ⁽¹⁾.

3° un radical à caractère hydrocycloïque. le benzyle $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$.

(1) Pour des raisons que nous avons précédemment exposées, le radical anisyle n'a pu être étudié au point de vue de ses aptitudes migratrices ; par contre, nous avons pu mettre en évidence sa très grande capacité affinitaire vis-à-vis du radical phényle.

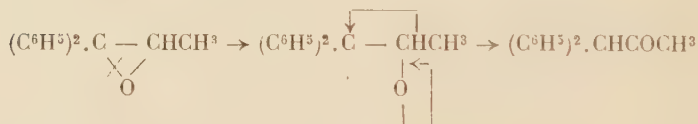
DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Diphényl.1.1.propène.1 et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.propène.1 s'isomérise exclusivement en diphényl.1.1.propanone.2, par migration de l'atome d'hydrogène suivant le schéma :



§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.PROPÈNE.1.

D'après Masson ⁽¹⁾ ce carbure s'obtient par distillation à la pression atmosphérique du diphényl.1.1.propanol.1. Il est plus commode, cependant, si l'on veut préparer en une fois d'assez grandes quantités de carbure, d'opérer suivant la méthode de Skraup et Freundlich ⁽²⁾ : on dissout 60 g. de carbinol dans 60 g. d'acide acétique et l'on verse cette solution par petites portions dans un mélange d'acide sulfurique concentré (200 g.) et d'acide acétique (200 g.) maintenu à 0°, en agitant constamment. Le liquide s'épaissit et donne rapi-

⁽¹⁾ H. MASSON, *loc. cit.*

⁽²⁾ SKRAUP et FREUNDLICH, *Lieb. Ann.* (1923), t. CDXXXI, p. 267.

dement lieu à une émulsion. Quand tout le carbinol est versé, on laisse reposer jusqu'à ce que le carbure formé se rassemble à la surface (1/2 heure environ). On verse ensuite dans l'eau glacée, puis on reprend à l'éther. Les éthers sont décantés, neutralisés avec CO^3Na^2 , lavés, puis séchés sur SO^4Na^2 , et finalement distillés au B.-M. Le résidu est repris par l'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, le carbure se dépose sous forme de lamelles brillantes fusibles à 51°. Rendement : 40 g.

Dimère du diphenyl.1.1.propène.1. — Il y a inconvénient à employer dans la déshydratation de ce carbinol une solution sulfurique plus concentrée, ou encore, pour les mêmes quantités d'acide acétique et de carbinol une plus forte proportion d'acide sulfurique. Des modifications introduites dans ce sens nous ont, en effet, conduit à une certaine proportion d'un produit de doublement du carbure qui, recristallisé dans le benzène additionné d'un peu de ligroïne, fond à 130°.

Analyse :

Subst. : 0,1395 ; $\text{CO}^2 = 0,4695$; $\text{H}^2\text{O} = 0,096$;

Trouvé : C o/o = 92,05 ; H o/o = 7,6 ; Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}$: C o/o : 92,78 ; H o/o = 7,21.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. : 0,407 ; Dissolvant : 16,66 ; Abaissement : 0°33 ;

Trouvé : P. M. : 363 ; Calculé pour $(\text{C}^{15}\text{H}^{14})^2$: P. M. : 388.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.PROPÈNE.1.

20 g. de diphenyl.1.1.propène.1, dissous dans 50 cm³ de chloroforme, sont mis en contact pendant 48 heures environ avec une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 1 g. 80 d'oxygène actif (léger excès par rapport à la quantité théorique). Au bout de ce temps, un dosage (1) permettant de constater que l'oxydation se trouve

(1) Voir Jeanne LÉVY et R. LAGRAVE, *loc. cit.*

terminée, on traite cette solution jusqu'à neutralisation par une solution de soude au 100, puis on décante et on sèche sur SO^4Na^2 . Une fois le chloroforme distillé au B.-M., le résidu huileux qu'on obtient est soumis à la rectification sous pression réduite. On recueille ainsi une huile incolore assez visqueuse, et douée d'une faible odeur aromatique (E_b_{21} : 178-180°). Soumise à un refroidissement énergique, cette huile se prend intégralement en une masse cristalline très soluble dans tous les solvants usuels. Nous avons pu obtenir une purification satisfaisante dans la ligroïne à -5° . Les cristaux préparés par ce procédé, essorés sur une plaque poreuse, fondent à 34° .

$$D_0^4 = 1,1038 \text{ (en surfusion)}; N_{15} = 1,5755.$$

Ce produit n'est pas combinable à la semicarbazide. La simple distillation sous pression réduite ne provoque donc aucune isomérisation.

Analyse :

Subst. : 0,1347 ; $\text{CO}^2 = 0,424$; $\text{HO}^2 = 0,079$;

Trouvé : C o/o = 85,9 ; H o/o = 6,51 ; Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}$: C o/o = 85,76 ; H o/o = 6,66.

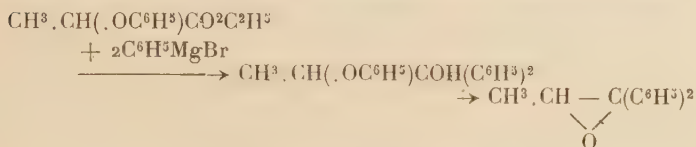
§ 3. — ISOMÉRISEMENT DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.PROPÈNE.1.

Dans un petit ballon surmonté d'une colonne Vigreux, on distille lentement à la pression atmosphérique 7 g. d'oxyde pur. On recueille 6 g. d'une huile passant à 306-307° sous 750 mm. et qui, dissoute dans l'alcool à 95°, puis traitée par une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude fournit avec d'excellents rendements une oxime fusible à 165°, identifiée directement avec l'oxime de la diphenyl.1.1.propanone.2 (1). Nous avons, en

(1) M. TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R. Ac. Sc.* (1906), t. CXLIII, p. 127.

outre, fait des constatations analogues en traitant ce produit d'isomérisation par le chlorhydrate de semicarbazide. On obtient, dans ces conditions, exclusivement une semicarbazone fusible à 169°, identique à la semicarbazone de la diphényl.1.1.propanone.2.

Nous devons signaler, toutefois, que ces résultats sont, dans une certaine mesure, en désaccord avec ceux de Stœrmer (1) concernant le même oxyde, mais obtenu par cet auteur à l'aide d'un procédé tout différent qui consiste essentiellement à traiter par la potasse alcoolique sous pression (à 220°) le carbinol résultant de l'action du bromure de magnésium-phényle sur l'α-phénoxypropionate d'éthyle :



Voici un résumé très bref des résultats de cette synthèse, tels que Stœrmer les expose :

1° Le produit de la réaction n'est pas distillable à point fixe sous pression réduite ; abandonné à lui-même, il est le siège d'une cristallisation partielle que favorise l'addition de ligroïne. Après essorage, on isole de fines aiguilles fusibles à 67°, auxquelles l'analyse assigne la formule : C¹⁸H¹⁴O, et qu'il faut considérer comme constituées par l'oxyde de diphényl.1.1.propène.1. Cet oxyde, distillé vers 300°, sous 760 mm., donne un produit non combinable au chlorhydrate d'hydroxylamine.

2° L'huile résiduelle, après distillation de la ligroïne est à nouveau fractionnée. L'analyse des fractions ainsi obtenues donne des valeurs comprises entre l'oxyde et le carbinol. Enfin, si l'on chauffe ces fractions, soit à 180° avec de l'acide chlorhydrique dilué, soit à la pression ordinaire avec de

(1) STÖRMER, *B.* 33 (1906), p. 2291, 2301 et suiv.

l'acide sulfurique étendu, on obtient un produit susceptible de donner une cime fusible à 105°, et identique à l'oxime de la diphenyl.1.1.propanone.2.

D'après nos essais, il est vraisemblable d'admettre que Stermer attribue à tort au corps PF : 67° la formule

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$ puisque, non seulement son point de fusion ne concorde point avec celui de notre produit, mais que, en outre, la chaleur n'est pas susceptible de l'isomériser en diphenyl.1.1.propanone.2, ce qui constitue la propriété fondamentale de l'oxyde préparé par le procédé de Fieser-Jaffé. Par contre, il ne paraît pas douteux qu'une certaine quantité d'oxyde soit restée dans la portion huileuse, mais que la présence simultanée, dans cette portion, de divers autres produits l'ait empêché de cristalliser.

§ 4. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LA DIPHÉNYLMETHYLACÉTALDEHYDE.

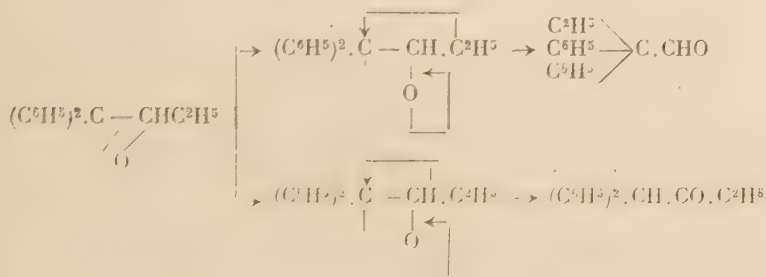
Cette aldéhyde a été préparée par action de l'acide sulfurique à 20 o/o sur le diphenyl.1.2.propanediol.1.2. ⁽¹⁾ (syn.: méthylhydrobenzotol.) C'est une huile incolore qui distille à 185°-187° sous 27 mm. et donne aisément une semicarbazone fusible à 193°-194°. Si l'on distille soigneusement cette huile à la pression ordinaire on obtient un produit bouillant à 305°-306° et qui donne une semicarbazone fusible à 193°-194°, identique à la précédente. Ce traitement ne fait donc subir aucune altération à l'aldéhyde considérée et, notamment, ne l'isomérise pas en produit cétonique isomère.

⁽¹⁾ M. Tiffeneau et Dorlenourt, *loc. cit.*

CHAPITRE II

Diphényl.1.1.butène.1 et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.butène.1 s'isomérise en un mélange de diphényl.2.2.butanal.1 (syn. : Diphényléthylacétaldéhyde) et de diphényl.1.1.butanone.2, par migrations simultanées du radical éthyle et de l'atome d'hydrogène suivant les schémas :



Les proportions relatives des produits aldéhydique et cétonique sont respectivement de 15 o/o et de 85 o/o environ.

§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.BUTÈNE.1.

La déshydratation du diphényl.1.1.butanol.1 est beaucoup moins aisée que celle des autres carbinols homologues. Le meilleur procédé est le suivant : On prépare tout d'abord les solutions suivantes : *Solution A* : Diphényl.1.1.butanol.1, 65 g., acide acétique, 65 g. ; *Solution B* : acide sulfurique concentré, 160 g., acide acétique, 200 g.

Puis on verse goutte à goutte la solution A dans la solution B, en agitant constamment. Le carbure monte à la surface à mesure de sa formation. Lorsque toute la solution A est versée, on laisse au repos une 1/2 heure, puis on traite

comme il a été indiqué pour la déshydratation du diphényl.-1.1.propène.1. On obtient ainsi une huile incolore bouillant à 160°-163° sous 10 mm. de mercure, et fixant rapidement le brome en solution chloroformique. Rendement 31 g.

Dimère du diphényl.1.1.butène.1. — Si l'on emploie une solution sulfo-acétique plus concentrée en acide sulfurique que la solution B, on obtient, en même temps que le carbure liquide une certaine quantité d'un produit qui, recristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne, se présente sous la forme d'une poudre microcristalline fusible à 110°-111°.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst.: 0,215; dissolvant: 16,838.

Abaissement: 0°165. Trouvé: P. M. 390. Calculé pour $(C^{16}H^{16})^2$: P. M. 416.

Analyse.

Subst.: 0,1158; $CO^2 = 0,394$; $H^2O = 0,076$. Trouvé: C 0,40 = 93,0; H 0 0 = 7,3. Calculé pour $C^{16}H^{16}$: C 0 0; H 0 0 = 7,69.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.BUTÈNE.1.

Après avoir traité, comme il a déjà été décrit, 25 g. de diphényl.1.1.butène.1 par un léger excès d'acide perbenzoïque en solution chloroformique, on isole une huile à faible odeur aromatique qui distille sous 18 mm. entre 175° et 180°.

$$D_0^4 = 1,1114.$$

$$N_{15} = 1,5790.$$

Cette huile traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, ne donne lieu à aucun dérivé cristallisé.

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE DIPHÉNYL.-1.1.BUTÈNE.1. : PRODUCTION SIMULTANÉE DE DIPHÉNYL.1.1.BUTANONE.2 (85 0/0) ET DE DIPHÉNYL.2.2.BUTANAL.1 (15 0/0).

Par distillation lente de 18 g. d'oxyde sous 765 mm., on obtient 11 g. 6 d'une huile jaune orangé passant à 300°-305°.

La portion résinée est, comme on le voit, assez importante. On ajoute aussitôt à ce produit 35 à 40 cm³ de ligroïne glacée en agitant fortement. Il convient, en outre, de maintenir le mélange entre 0° et — 5° au moyen d'un mélange réfrigérant approprié. Dans ces conditions, il se produit rapidement une abondante cristallisation. Les cristaux formés, essorés et séchés, sont fusibles à 52° et ont été identifiés directement avec la diphényl.1.1.butanone.2 préparée par transposition semipinacologique du diphényl.1.2.-butanediol.1.2 ⁽¹⁾ (syn. : éthylhydrobenzoïne).

On élimine ensuite, dans la partie liquide séparée, la ligroïne par distillation au B.-M., puis l'on traite l'huile résiduelle (5 g.) par le chlorhydrate de semicarbazide. Au bout de 48 heures, on constate la formation d'un dépôt cristallin. On essore, puis on ajoute quelques gouttes d'eau à la portion liquide que l'on abandonne au repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, il s'est produit un nouveau dépôt de petits cristaux qui sont séparés à leur tour. On arrive ainsi, en répétant cette opération pendant une huitaine de jours, à isoler deux dérivés cristallisés, le moins soluble dans l'alcool à 95° fusible à 195° et le plus soluble dans ce même solvant fusible à 175°-176°. Ces produits ont été identifiés respectivement à la semicarbazone de la diphényl.1.1.-butanone.2 et à la semicarbazone du diphényl.2.2.butanal.1 ⁽²⁾.

Par simple pesée de la cétone directement isolée et des dérivés ainsi obtenus, on en déduit immédiatement les proportions relatives des deux isomères à fonctions cétonique et aldéhydique.

⁽¹⁾ M. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.*, (1921), t. XIX, p. 424.

⁽²⁾ Pour la préparation de cette aldéhyde, voir : M. TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 255.

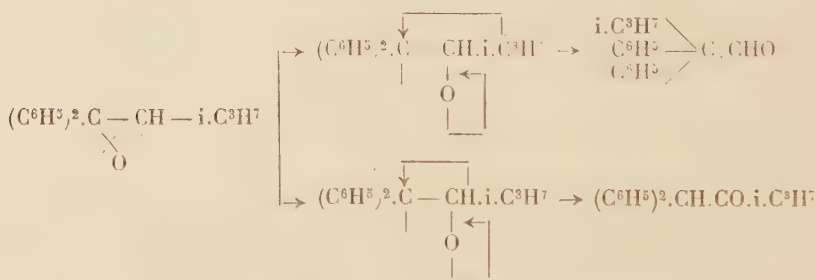
§ 4. — ACTION DE LA CHALEUR
SUR LA DIPHÉNYLÉTHYLACÉTALDÉHYDE.

Cette aldéhyde, distillée lentement à la pression ordinaire conduit à un produit bouillant à 307° - 310° susceptible de donner une semicarbazone fusible à 176° - 177° , identique à celle du produit distillé sous pression réduite. La chaleur ne provoque donc aucune isomérisation du diphényl.2.2.butanal.1. en cétone isomère.

CHAPITRE III

Diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1. et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1 s'isomérisé en un mélange de méthyl.3.diphényl.2.2.butanal.1. (syn. : diphénylisopropylacétaldéhyde) et de diphényl.1.1.méthyl.3.butanone.2, par migrations simultanées du radical isopropyle et de l'atome d'hydrogène suivant les schémas ci-dessous :



Les proportions relatives des produits aldéhydique et cétonique sont respectivement de 18 o/o et 82 o/o environ.

§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.MÉTHYL.3.BUTÈNE.1.

On peut préparer ce carbure soit par action du bromure de magnésium-isobutyle sur la benzophénone, soit par action

du bromure de magnésium-phényle sur l'isovalérate d'éthyle. La seconde méthode conduit toutefois à de meilleurs rendements.

a) *Action du bromure de magnésium-isobutyle sur la benzophénone.* — A une solution éthérée de bromure de magnésium-isobutyle préparée avec 30 g. de magnésium (2 mol.) et 170 g. 2 de bromure d'isobutyle (2 mol.) on ajoute peu à peu et en agitant 127 g. 5 de benzophénone (1 mol.) en solution saturée dans l'éther anhydre. On termine par un chauffage de 1 heure environ au B.-M., puis on décompose par l'eau glacée. Après les traitements usuels, on obtient une huile à laquelle on ajoute aussitôt de 400 à 450 cm³ de ligroïne glacée. Il se produit rapidement une abondante cristallisation. On essore, et on obtient ainsi, après dessiccation 80 g. environ de benzhydrol, identifié directement avec un échantillon préparé par action du bromure de magnésium-phényle sur l'aldéhyde benzoïque. La liqueur-mère est réduite au tiers environ de son volume initial par distillation d'une partie de la ligroïne au B.-M. On constate, après refroidissement, la formation d'un précipité de petits cristaux brillants qui, essorés et recristallisés dans l'alcool bouillant sont fusibles à 186°-187°. Ces cristaux ont été identifiés directement avec la benzopinacone : $(C^6H^5)^2COHCOH(C^6H^5)^2$. Ce produit une fois séparé, on élimine complètement la ligroïne de la liqueur-mère au B.-M. On obtient un résidu huileux que l'on distille sous pression réduite en présence de quelques fragments de chlorure de zinc anhydre, ce produit ayant pour rôle essentiel de faire passer le résidu de benzhydrol non précipité par l'addition de ligroïne au produit brut de la réaction à l'état d'éther-oxyde $(C^6H^5)^2.CH - O - CH(C^6H^5)^2$ fusible à 109°-110° et très aisément séparable. Le carbure brut recueilli dans ces conditions est repris à l'éther, les éthers sont séchés puis évaporés au B.-M. Le résidu est redistillé sous pression réduite. Les trois quarts environ du

produit passant à point fixe et constituant le diphényl.1.1.-méthyl.3.butène.1 pur. Rendement : 45 g.

$$E_{b_{20}} : 169^{\circ}\text{--}170^{\circ}; \quad D_0^4 : 0,9946; \quad D_{13}^0 = 1,5754.$$

C'est une huile assez mobile fixant énergiquement le brome pour donner un dérivé dibromé non cristallisable.

b) *Action de l'isovalérate d'éthyle sur le bromure de magnésium-phényle.* — On verse par petites portions 60 g. d'isovalérate d'éthyle ($E_{b_{760}} : 134^{\circ}$) dans une solution étherée de bromure de magnésium-phényle préparée avec 24 g. de magnésium et 157 g. de bromobenzène (soit 2 mol. 1/2 d'organomagnésien pour 1 mol. d'éther-sel). La réaction est assez vive. On termine en chauffant 1 heure environ au B.-M. Après le traitement habituel, on isole un résidu huileux fixant nettement le brome, et qu'on soumet pendant 4 heures à l'action d'un courant de vapeur d'eau afin d'en éliminer les produits entraînaables et notamment le diphényle. Le produit non entraîné est repris à l'éther, les éthers sont séchés sur $\text{SO}^{\cdot}\text{Na}^2$, puis évaporés. Le résidu, qui contient encore une certaine proportion de carbinol, est distillé lentement sous pression réduite en présence de quelques fragments de ponce sulfurique. On recueille la portion qui bout à $170^{\circ}\text{--}172^{\circ}$ sous 22 mm. Ce produit présente, aux erreurs d'expérience près, les mêmes constantes physiques que le carbure obtenu à partir de l'isovalérate d'éthyle. Rendement : 75 g.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.MÉTHYL.3. BUTÈNE.1.

On fait agir sur le diphényl.1.1.méthyl.3.butène.1 un léger excès par rapport à la quantité théorique d'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Après le traitement usuel, on isole une huile qui, sous 20 mm., distille à $182^{\circ}\text{--}183^{\circ}$.
 $D_0^4 = 1,0507 \quad N_{15} = 1,5550.$

Ce produit, mis en contact avec une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide, ne donne lieu à aucun dérivé cristallisé.

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1. MÉTHYL.3.BUTÈNE.1 : FORMATION SIMULTANÉE DE DIPHÉNYL.1.1. MÉTHYL.3.BUTANONE.2 ET DE DIPHÉNYL.2.2.MÉTHYL.3.BUTANAL.1.

Dans un ballon à tubulure latérale, on distille lentement 16 g. d'oxyde à la pression atmosphérique. On recueille ainsi 12 g. d'une huile bouillant à 318-320° sous 758 mm. que l'on traite aussitôt par de la ligroïne glacée. Il se fait rapidement une abondante cristallisation. On essore. On obtient ainsi d'assez longues aiguilles fusibles à 74-75°, qu'on a identifiées directement avec la diphényl.1.1.méthyl.3.butanone.2⁽¹⁾ préparée par transposition semipinacologique du diphényl.1.2.méthyl.3.butanediol.1.2.⁽²⁾ Le résidu liquide, après distillation de la ligroïne, est traité par le chlorhydrate de semicarbazide. Au bout de 48 heures, on obtient par addition de quelques gouttes d'eau à la liqueur des cristaux fusibles à 165°, puis un abondant précipité floconneux qui, essoré et recristallisé dans le benzène chaud, fond à 188-189°. Le dérivé de $PF = 165^\circ$ a été identifié directement à la semicarbazone de la diphényl.1.1.méthyl.3. butanone.2, tandis que le dérivé de $PF = 188-189^\circ$ s'est révélé identique à la semicarbazone du méthyl.3.diphényl.2.2.butanal.1 obtenu par transposition semihydrobenzoïnique du diphényl.1.2.méthyl.3.butanediol.1.2⁽³⁾.

Les pesées effectuées, d'une part sur la cétone cristallisée $PF = 74-75^\circ$ et, d'autre part, sur les dérivés azotés que nous

(¹) S. DANILOF, *Journ. Soc. Ch. Russé* (1921), t. LII, pp. 400, 417.

(²) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1923), t. XXXIII, p. 195.

(³) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*

venons de décrire, conduisent aux proportions relatives de cétone et d'aldéhyde indiquées ci-dessous :

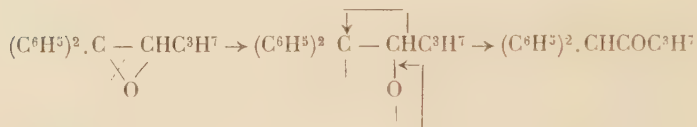
Proportion de cétone : 82 o/o.

Proportion d'aldéhyde : 18 o/o.

CHAPITRE IV

Diphényl.1.1.pentène.1 et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.pentène.1 s'isomérise exclusivement en diphényl.1.1.pentanone.2, par migration de l'atome d'hydrogène suivant le schéma :



§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.PENTÈNE.1.

Ce carbure peut se préparer comme son isomère à chaîne isopropyle au moyen des deux méthodes que nous avons indiquées précédemment à propos de celui-ci. Dans le cas actuel, l'action du bromure de magnésium-phényle sur le valérate d'éthyle donne de meilleurs rendements, bien que la réduction indirecte de la benzophénone par le bromure de magnésium-butyle soit moins aisée que par le bromure de magnésium-isobutyle, ce fait ayant pour conséquence d'augmenter, en ce qui concerne cette dernière réaction, la proportion relative de carbure éthylénique à chaîne non ramifiée. Nous ne décrirons pas ces deux méthodes de préparation, car ce serait répéter ce que nous avons exposé au chapitre précédent. Le diphényl.1.1.pentène.1. se présente

sous forme d'une huile assez mobile, à faible odeur aromatique. Eb_{43} : 170^0 ; D_4^4 : 1,0139 ; N_{15} : 1,5768.

Cette huile fixe énergiquement le brome pour donner un dibromure non cristallisable.

§ 2. — OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.PENTÈNE.1.

Cet oxyde préparé comme les précédents, est une huile incolore distillant à $175-180^0$ sous 10 mm. D_0^4 : 1,052 ; N_{15} = 1,5595.

1 cm³ de cette huile, incorporé à une solution hydroalcoolique d'acétate de soude et de chlorhydrate de semicarbazide, ne donne lieu à aucun dérivé cristallisé.

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.PENTÈNE.1 ; FORMATION EXCLUSIVE DE DIPHÉNYL.1.1.PENTANONE.2.

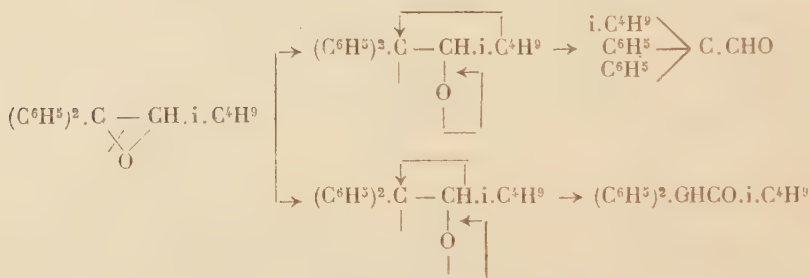
On distille lentement 10 g. d'oxyde à la pression atmosphérique. On obtient ainsi 8 g. d'une huile bouillant à 310^0-320^0 sous 770 mm., et qu'on traite aussitôt par le chlorhydrate de semicarbazide. Au bout de quelques heures, il se fait une abondante précipitation. Ce produit précipité est essoré et repris par l'alcool bouillant. On obtient ainsi une semicarbazone fusible à 191^0 , identifiée directement avec la semicarbazone de la diphényl.1.1.pentanone.2 préparée par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit de la déshydratation par l'acide sulfurique concentré, du diphényl.1.2. pentanediol.1.2 (¹). Nous n'avons pu isoler de la liqueur-mère aucun autre dérivé cristallisé.

(¹) F. BILARD, *Bull. Soc. Chim.* (1921), t. XXIX, p. 429.

CHAPITRE V

Diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1 et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1 s'isomérise en un mélange de méthyl.4.diphényl.2.2.pentanal 1 (syn. : diphényl-isobutylacétaldéhyde) et de diphényl.1.1.méthyl.4.pentanone.2, par migrations simultanées du radical isobutyle et de l'atome d'hydrogène, suivant les schémas ci-dessous :



Les proportions relatives des produits aldéhydique et cétonique sont respectivement de 20 o/o et 80 o/o environ.

§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.MÉTHYL.4.PENTÈNE.1.

Ce carbure a déjà été préparé par Schorigin ⁽¹⁾ par action du sodium sur un mélange de bromure d'isoamyle et de benzophénone, en solution dans l'éther anhydre. Nous l'avons également obtenu par action de l'isobutylacétate d'éthyle sur le bromure de magnésium-phényle. Dans une solution éthé-

(¹) SCHORIGIN, *B.* 41 (1908), p. 2714. Cet auteur donne pour le carbure les constantes suivantes :

$\text{EB}_{16} : 178^\circ$; $\text{N}_D^{17,8} = 1,57463$; $\text{D}_0^4 : 0,9907$.

rée de bromure de magnésium-phényle préparée avec 24 g. de magnésium et 157 g. de bromobenzène, on laisse couler goutte à goutte 57 g. 6 d'isobutylacétate d'éthyle soit 2 mol. 1/2 d'organomagnésien pour 1 mol. d'éther-sel. Après le traitement habituel, on isole un résidu huileux fixant le brome énergiquement. Ce résidu est distillé sous pression réduite en présence de quelques fragments de ponce sulfurique. On recueille ainsi 50 g. de carbure éthylénique pur distillant à 178°-180° sous 17 mm. et jouissant, aux erreurs d'expérience près, des mêmes constantes que celles données par Schorrigin.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.MÉTHYL.4. PENTÈNE.1.

Par action d'un léger excès d'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le diphenyl.1.1.méthyl.4.pentène.1, on obtient avec un rendement voisin de 95 o/o, une huile incolore distillant sous 17 mm. à 196°-197°. $D_0^4 = 1,035$; $N_{15} = 1,5555$.

Au début de la distillation, il se manifeste une vive effervescence au sein du liquide en ébullition, et un tel phénomène correspond à une isomérisation partielle du produit.

En effet, si l'on prélève 1 cm³ de l'huile obtenue et qu'on traite la portion prélevée par le chlorhydrate de semicarbazide, on isole, au bout de 48 heures, un dérivé cristallisé constitué par un mélange de deux produits fusibles respectivement à 168° et à 147-148°. Rendement : 0 g 6. Il est donc nécessaire, pour obtenir l'oxyde totalement dépourvu de produits cétonique et aldéhydique, de le distiller sous une pression réduite très faible, ce que nous n'avons pu réaliser. Nous avons redistillé à la pression atmosphérique 10 g. de produit partiellement isomérisé. On recueille dans ces conditions 9 g. d'une huile bouillant à 315-320° sous 750 mm.

Cette huile est aussitôt traitée par le chlorhydrate de semicarbazide.

Au bout de 48 heures, la semicarbazone se dépose. On isole, par des cristallisations fractionnées deux dérivés cristallisés, fusibles l'un à 168°, l'autre à 147°-148°. Ces deux dérivés ont été identifiés directement, le premier avec la semicarbazone de la diphényl.1.1 méthyl.4.pentanone.2, cette cétone ayant été elle-même préparée par déshydratation à l'aide de l'acide sulfurique concentré, du diphényl.1.1.méthyl.4.pentane-1,2 diol (1); le second avec la semicarbazone du méthyl.4.diphényl.2.2.pentanal.1 obtenue par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit de la transposition hydrobenzoïnique du diphényl.1.2.méthyl.4 pentane-1,2 diol (syn. : isobutylhydrobenzoïne) sous l'influence de l'acide oxalique à chaud (2).

Les poids respectifs de ces dérivés permettent de calculer aisément les proportions relatives de cétone et d'aldéhyde formés. On trouve ainsi : proportion d'aldéhyde : 20 o/o ; proportion de cétone : 80 o/o.

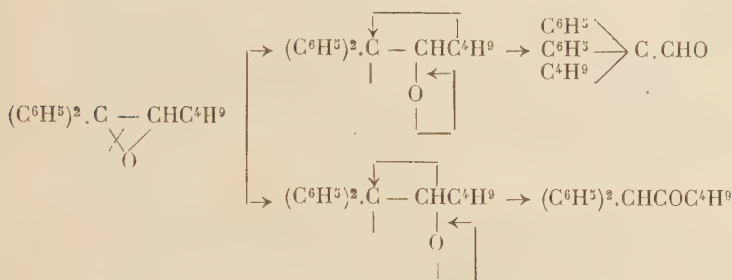
CHAPITRE VI

Diphényl 1.1.Hexène.1 et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.hexène.1 s'isomérise en un mélange de diphényl.2.2.hexanal.1 et de diphényl.1.1.hexanone 1, par migrations simultanées du radical butyle et de l'atome d'hydrogène suivant les schémas :

(1) M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1923), t. XXXIII, p. 213.

(2) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*, p. 212.



Les proportions relatives de produits aldéhydique et cétonique sont respectivement de 23 o/o et 77 o/o.

§ 1. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.HEXÈNE.1.

Ce carbure a été sommairement décrit par H. Masson ⁽¹⁾. Nous l'avons préparé, d'après les indications de cet auteur, par action du bromure de magnésium-phényle sur l'hexylate d'éthyle. Le produit brut du magnésien, après hydrolyse, est constitué par un huile fixant environ 60 o/o de la quantité théorique de brome. Cette huile est distillée sous pression réduite en présence de quelques fragments de ponce sulfurique. On obtient, dans ces conditions, 95 g. de carbure pur, bouillant à 188° sous 18 mm., à partir de 100 g. d'éther-sel.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.HEXÈNE.1.

A une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 2 g. 20 d'oxygène actif, on ajoute 32 g. de diphenyl.1.1.hexène.1 dissous dans 60 cm³ de chloroforme.

Lorsque le carbure est entièrement passé à l'état d'oxyde, ce dont on s'assure par un dosage, on traite suivant le procédé habituel et on isole 28 g. d'une huile distillant à 195°-197° sous 17 mm. $D_0^4 = 1,037$; $N_{15} = 1,5485$. Cette huile n'est pas combinable au chlorhydrate de semicarbazide.

(1) H. MASSON, *loc. cit.*

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE DIPHÉNYL.
 1.1.HEXÈNE.1 : FORMATION SIMULTANÉE DE DIPHÉNYL.1.1.
 HEXANONE.2 ET DE DIPHÉNYL.2.2.HEXANAL.1 (SYN. : DIPHÉNYL-
 BUTYLACETALDÉHYDE)

Si l'on distille lentement à la pression atmosphérique 12 g. d'oxyde, on obtient 10 g. 8 d'une huile bouillant à 333°-334° sous 766 mm. Traitée par le chlorhydrate de semicarbazide, cette huile donne, après deux jours de contact, un dérivé cristallisé qui, essoré et purifié dans l'alcool, fond à 159°. Si l'on ajoute à la liqueur-mère quelques gouttes d'eau et qu'on abandonne au repos, il se forme, au bout de 48 heures, un nouveau précipité constitué par un mélange de deux produits, l'un, fusible à 159° et l'autre fusible à 150° après plusieurs recristallisations dans le benzène chaud. Une nouvelle addition d'eau à la liqueur-mère permet d'isoler une nouvelle quantité du second dérivé. A ce moment, on constate qu'on a recueilli très sensiblement la quantité théorique de produits azotés. Il reste, d'une part, à en déterminer les proportions relatives, et, d'autre part, à les identifier.

1° La semicarbazone fusible à 159° a été reconnue, par comparaison directe, identique à la semicarbazone de la diphényl.1.1.hexanone.2, cette cétone ayant été préparée par oxydation chromique du diphényl.1.1.hexanol.2 (1).

2° La semicarbazone fusible à 150° est très difficilement purifiable par cristallisation dans l'alcool, et, de plus, très difficile à séparer de la précédente en utilisant le benzène comme solvant. Nous n'avons pu, en effet, obtenir un produit fondant à 153°, point indiqué par Billard (2) pour la semicarbazone du diphényl.2.2.hexanal.1. Toutefois, un mélange de notre produit avec un échantillon du dérivé

(1) BILLARD, *loc. cit.*

(2) BILLARD, *loc. cit.*

triphényl.1.1.3.propène.1 un produit fusible à 87°-89° résultant de l'action de P^2O^5 à chaud sur une solution benzénique du carbinol obtenu par condensation de la benzophénone et de l'éthylbenzène à la lumière solaire. Il semble bien que la formule de ce carbinol soit la suivante :



et que le carbure décrit comme le triphényl.1.1.3.propène.1 soit en réalité le triphényl.1.1.2.propène.1. Ayant eu, pour notre part, à utiliser d'assez grandes quantités de triphényl.1.1.3.propène.1 nous avons constaté, comme certains auteurs l'ont déjà fait ⁽²⁾ que, même en prenant des portions soigneusement rectifiées de ce dérivé éthylénique, il était impossible de l'amener à cristalliser. En ce qui concerne la préparation du carbinol, la meilleure méthode consiste à faire réagir 2 mol. de bromure de magnésium-phényle sur 1 mol. d'hydrocinnamate d'éthyle. Nos rendements atteignent 90 o/o de la théorie ⁽³⁾. Nous avons toutefois essayé de l'obtenir par l'action du bromure de magnésium-phényléthyle sur la benzophénone, mais les réactions secondaires qui se développent dans ce magnésien diminuent trop nettement les rendements en alcool tertiaire pour que ce procédé soit susceptible de conduire à des quantités suffisantes de carbure. Nous avons exposé précédemment quels étaient les produits formés au cours de cette réaction, ainsi que leurs proportions relatives. Nous n'y reviendrons donc pas ici.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE TRIPHÉNYL.1.1.3.PROPÈNE.1.

A une solution étherée d'acide perbenzoïque contenant 1 g. 86 d'oxygène actif on ajoute 31 g. de triphényl 1.1.3.

(1) JEANNE LÉVY, *Bull. Soc. Chim.* (1921), t. XXIX, p. 893.

(2) Voir notamment Mme P. RAMART et Mlle AMAGAT, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, t. CLXXXII, p. 1344.

(3) A. ORÉKHOFF, *Journ. S. Ch. Russe* (48), p. 1713 (1917).

propène.1 dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. On isole, après les traitements habituels, une huile très visqueuse qui se prend en masse après quelques heures de repos. Cette masse cristalline est reprise par 60 cm³ environ de chloroforme tiède. On verse la solution ainsi préparée dans un cristalliseur et on ajoute peu à peu de l'alcool à 95°. Il se fait rapidement une abondante cristallisation. On essore le produit et on obtient 28 g. de cristaux brillants fusibles à 69°.

Analyse :

Subst. : 0,1275 ; CO² = 0,416 ; H²O = 0,0685.

Trouvé : C o/o = 89,1 ; H o/o = 6,00. Calculé pour C²¹H¹⁸O : C o/o = 88,11 ; H o/o = 6,29.

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE TRIPHÉNYL.

1.1.3.PROPÈNE.1 : FORMATION SIMULTANÉE DE TRIPHÉNYL.

1.2.2.PROPANAL.3 (SYN. : DIPHÉNYLBENZYLACÉTALDÉHYDE) ET DE TRIPHÉNYL.1.1.3.PROPANONE.2.

a) *Distillation de l'oxyde sous pression réduite.* — Nous avons constaté, au cours de divers essais, que l'isomérisation de cet oxyde se produisait entre 280° et 290°. La réaction est en effet caractérisée par une vive effervescence qui s'étend rapidement à tout le liquide et qu'il est très difficile de modérer (Nous avons déjà signalé un phénomène analogue à propos de l'isomérisation de l'oxyde de diphényl.1.1.méthyl.4.pentène.1). D'après ces observations, il suffit de distiller à 290° (pression réduite correspondante : 95 mm.) pour éviter qu'il ne passe de produit non transformé. En opérant dans ces conditions, on obtient une huile à peine colorée en jaune et qui, abandonnée au repos, se prend en une masse cristalline fusible à 74°-75°. Un traitement approprié permet de constater que ce produit est en réalité constitué par un mélange de deux corps qu'il est extrêmement facile de séparer, à la condition toutefois d'opérer ainsi :

1° *Recherche du triphényl.1.2.2.propanal.3.* — Ce mé-

lange est dissous dans l'alcool bouillant. On ajoute aussitôt à la liqueur, en maintenant au B.-M., une solution aqueuse concentrée d'acétate de soude et de chlorhydrate d'hydroxylamine contenant la quantité calculée de réactifs, puis de l'alcool jusqu'à clarification. Dans ces conditions, il se forme très rapidement une oxime qui, essorée à chaud puis recristallisée dans l'alcool, se présente sous forme de petits cristaux brillants fusibles à 186° . Ce corps a été identifié directement avec l'oxime du triphényl.1.2.2.propanal.3 préparée par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le produit de déshydratation du triphényl.1.1.3.propanediol.1.2 sous l'influence de l'acide oxalique à 50 o/o (1).

2° *Recherche de la triphényl.1.1.3.propanone.2.* — On ajoute 100 cm³ d'eau à la solution hydroalcoolique d'où l'on a séparé l'oxime fusible à 186° . Il se forme aussitôt un abondant précipité floconneux qui est essoré et repris par un mélange de chloroforme (5 o/o) et d'alcool (95 o/o) préalablement tiédi. Par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles fusibles à 84° , identifiées directement à la triphényl.1.1.3.propanone.2, préparée par déshydratation sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, du triphényl.1.2.3.propanediol.1.2. (2). On isole en outre une très petite quantité de l'oxime de cette cétone. La portion résinifiée est assez importante. En première approximation, ces essais conduisent à admettre que la proportion relative d'aldéhyde vis-à-vis de la cétone isomère est environ de 60 o/o. Pour déterminer ce pourcentage d'une façon plus certaine, il convient d'éliminer autant que possible la formation de résines. Il faut donc amener l'oxyde à s'isomériser à une température inférieure à 290° . Or, quand on le distille sous 13 mm., on recueille une huile bouillant à 235° - 236° qui, par refroidissement, cristallise en petites lamelles fusibles à 69° , absolument identiques au produit non distillé.

(1) JEANNE LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. S. Ch.* (1927), t. XLI, p. 415.

(2) ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.*, 1919, t. XXV, p. 109.

Par contre, si l'on fait cette distillation en ajoutant un fragment de ponce sulfurique, on constate qu'une vive effervescence a lieu vers 200° . On cesse alors de chauffer, puis on reprend la distillation quand le produit ne bouillonne plus spontanément. On obtient ainsi, à partir de 11 g. d'oxyde, 9 g. 7 d'une huile distillant à 230° - 245° sous 14 mm. et qui, traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine, donne lieu très rapidement à une oxime fusible, après purification, à 186° , identique à l'oxime du triphényl.1.2.2.propanal.3. L'addition d'une forte proportion d'eau glacée à la liqueur-mère permet ensuite d'isoler la triphényl.1.1.3.propanone.2 à l'état de précipité floconneux. En opérant ainsi, la résinification est insignifiante et les produits cristallisés sont assez facilement obtenus à l'état pur. Les proportions relatives d'aldéhyde et de cétone calculées d'après ces essais sont celles que nous avons signalées au début de ce chapitre.

b) *Distillation de l'oxyde de triphényl.1.1.3. propène.1 à la pression atmosphérique.* — La distillation de cet oxyde à la pression atmosphérique conduit à des résultats tout différents. On n'obtient, en effet, ni triphényl.1.2.2.propanal.3, ni triphényl.1.1.3.propanone.2, mais un mélange de diphénylméthane et d'aldéhyde diphénylacétique, produits dont l'origine doit être attribuée aux ruptures que subissent les molécules à fonction cétonique et aldéhydique sous l'influence de la surchauffe. On distille lentement 18 g. d'oxyde dans un petit ballon muni d'une colonne Vigreux. Il passe assez régulièrement une huile de plus en plus colorée. Le résidu est important (6 g.). La partie huileuse recueillie (12 g.) est soumise à une rectification sous pression réduite. On sépare ainsi deux portions : 1^o Entre 140° et 145° (pression : 14 mm.) il distille une huile incolore, très mobile, et douée d'une forte odeur aromatique ; 2^o Entre 145° et 220° , sous 14 mm., on recueille un produit plus visqueux et coloré en jaune. Le résidu est assez important.

La première portion, abandonnée au repos pendant

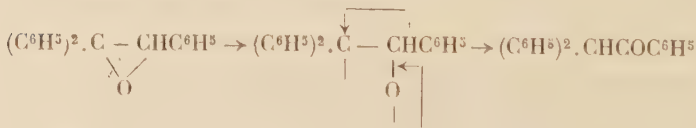
48 heures, cristallise en longues aiguilles qui, séchées sur une plaque poreuse, sont fusibles à 25-26° et que nous avons identifiées au diphenylméthane. Toutefois, pour plus de sûreté, nous avons oxydé ces cristaux par l'acide chromique en solution acétique, puis traité le produit d'oxydation par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous avons obtenu, dans ces conditions, une oxime fusible à 140°, identique à l'oxime de la benzophénone.

La deuxième portion restant à l'état liquide est à son tour traitée par la quantité calculée de chlorhydrate de semicarbazide. Au bout d'une dizaine de jours, on constate que par addition de quelques gouttes d'eau à la liqueur, il se forme un abondant précipité de très fines aiguilles facilement solubles dans l'alcool, très difficilement dans le benzène et la ligroïne. Après plusieurs recristallisations dans l'éther acétique on isole un produit fusible à 164°-165°, identique à la semicarbazone de l'aldéhyde diphenylacétique (1).

CHAPITRE VIII

Triphényléthylène et oxyde correspondant.

L'oxyde de triphényléthylène s'isomérise *exclusivement* en triphényl.1.1.2.éthanone.2, par migration de l'atome d'hydrogène suivant le schéma :



(1) Nous remercions M. A. Orékhoïff d'avoir bien voulu nous communiquer un échantillon de semicarbazone de la triphényl.1.1.3. propa-
none.2 fusible à 165-166°, et de nous avoir permis, ainsi, de constater
que ce produit était totalement différent du nôtre.

§ 1. — PRÉPARATION DU TRIPHÉNYLÉTHYLÈNE

Ce carbure éthylénique s'obtient par déshydratation du triphényl.1.1.3.propanol.2 ⁽¹⁾ soit par la méthode de Skraup et Freundlich que nous avons déjà exposée, soit plus commodément par le chlorure d'acétyle ⁽²⁾. A cet effet, on laisse couler goutte à goutte un excès de chlorure d'acétyle (110 g) dans un ballon contenant 110 g. de triphényl.1.1.3.propanol.2 cristallisé (F : 88°) et sec. Il se produit une vive effervescence ainsi qu'un abondant départ d'acide chlorhydrique. Quand tout le réactif déshydratant est versé, on chauffe une heure au B. M. puis on laisse 2 à 3 heures au repos. Le produit est ensuite versé sur de la glace pilée. On reprend à l'éther; les éthers sont neutralisés au carbonate de soude, lavés, séchés sur SO⁴Na², puis distillés. Le résidu cristallise rapidement. On le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi 85 g. de triphényléthylène pur fusible à 70°.

§ 2. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE TRIPHÉNYLÉTHYLÈNE

A une solution chloroformique d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 0 g. 72 d'oxygène actif, on ajoute en refroidissant 11 g. de carbure dissous dans 40 cm³ de chloroforme. Après les dosages et traitements habituels, on isole une huile très visqueuse qui se prend en masse au bout de quelques heures de repos. On reprend ce produit par l'alcool à 95° bouillant. Il se dépose après refroidissement de petites tables brillantes (8 g.) fusibles à 77° et qui sont constituées par l'oxyde pur.

(1) HELL et WIEGANDT, *B.*, 37 (1904), p. 1431.

(2) KLAGES et HEILMANN, *B.* 37 (1904), p. 1455, obtiennent également ce carbure par action de la pyridine à chaud sur le triphényl.1.1.2.chloro.1 éthane.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1145; CO_2 : 0 g. 369; H_2O : 0 g. 054; Trouvé : C o/o 87,9; Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}$; H o/o 5,2; C o/o 88,2; H o/o 5,8.

§ 3. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE
DE TRIPHÉNYLÉTHYLÈNE

On distille lentement 5 g. d'oxyde à la pression atmosphérique. On recueille ainsi environ 4 g. d'une huile passant vers 335° - 340° sous 765 mm. Cette huile est dissoute dans l'alcool bouillant; il se forme par refroidissement un abondant précipité de fines aiguilles fusibles à 139° que nous avons identifiées directement avec la triphényl.1.1.2.éthanone.2 obtenue par action de l'acide sulfurique soit concentré, soit dilué, sur le triphényl.1.1.2.éthanediol.1.2 ⁽¹⁾.

Il y a une vingtaine d'années, Gardeur ⁽²⁾ avait décrit sous le nom d'oxyde de triphényléthylène un corps de P. F. : 105° également susceptible de se transformer en triphényléthanone sous l'influence de certains agents acides. En réalité, il s'agissait, comme l'a montré ultérieurement S. Danilof ⁽³⁾ de l'aldéhyde triphénylacétique et non pas du véritable oxyde. Toutefois, la tendance marquée de cette aldéhyde à passer à la forme cétonique isomère pouvait faire douter de la réalité de l'isomérisation *directe* de l'oxyde en triphényléthanone.

La transformation de l'oxyde s'effectuant, d'après nos essais, entre 300 et 340° , il est parfaitement possible d'admettre *a priori* qu'à cette température l'aldéhyde formée est instable et passe spontanément à l'état de cétone. Nous avons donc distillé à la pression atmosphérique quelques grammes d'aldéhyde triphénylacétique et nous avons pu constater que

(1) S. DANILOF, *Journ. Soc. Phys. Ch. Russe*, 1920, t. LI, p. 97; TIEFFENAU et DORLENCOURT, *C. R. Ac. Sc.* (1908), t. CXLVI, p. 31.

(2) GARDEUR, *Bull. Acad. Belgique*, 1907 (3), t. XXXIV, p. 94 et *C. R. Ac. Sc.* (1907), t. XI, p. 662.

(3) S. DANILOF, *loc. cit.*

le produit obtenu était constitué à peu près exclusivement par du triphénylméthane. Nous donnerons quelques détails concernant la préparation de cette aldéhyde, assez laborieuse dans l'état actuel de la technique usitée. On l'obtient toujours, en effet, mélangée à de fortes proportions de cétone isomère : $(C^6H^5)^2.CHCO C^6H^5$, et sa purification complète exige des cristallisations fractionnées successives qui viennent encore diminuer les rendements.

§ 4. — PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE TRIPHÉNYLACÉTIQUE

Nous avons utilisé à peu près uniquement les renseignements fournis par S. Danilof ⁽¹⁾ dans son étude très complète relative à la déshydratation du triphényl.1.1.2. éthane-diol.1.2 ⁽²⁾ sous l'influence des acides dilués. Cet auteur obtient les meilleurs résultats en chauffant le glycol pendant 10 heures avec de l'acide sulfurique à 40 o/o. Dans ces conditions, 150 g. de produit donnent 30 g. d'aldéhyde pure. En ce qui nous concerne, nous avons obtenu des rendements à peu près équivalents en utilisant l'acide oxalique à 50 o/o avec également 10 heures de chauffage. Après refroidissement, le produit est repris à l'éther, les éthers sont séchés sur SO^4Na^2 puis distillés. Le résidu est traité à chaud par un mélange d'alcool (80 o/o) et de chloroforme (20 o/o); il se fait par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles de triphényléthanone. On essore, puis on refroidit énergiquement la liqueur-mère. On provoque ainsi un second dépôt cristallin qui contient environ 5 o/o d'aldéhyde. On essore à nouveau, puis on ajoute 10 o/o de chloroforme à la liqueur-mère et on l'abandonne au repos. Au bout de 48 heures il se forme au sein des aiguilles de triphényléthanone de

⁽¹⁾ S. DANILOF, *loc. cit.*

⁽²⁾ Ce glycol a été préparé par la méthode d'Acree (*D. Ch. G.*, 1904, t. XXXVII, p. 2754) en employant 2 mol. $1/2$ de bromure de magnésium-phényle pour 1 mol. de benzoïne.

colore progressivement. On laisse refroidir puis on traite à chaud par un mélange de chloroforme (1/4) et d'alcool (3/4) et l'on abandonne au repos. Il se dépose assez rapidement un produit solide que des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95° conduisent à considérer comme constitué par un mélange de triphényléthanone (2/3) et de glycol non altéré (1/3). Nous n'avons pu déceler, dans les résidus liquides, la présence du produit aldéhydique fusible à 105°, soit directement, soit à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Influence du chlorure de zinc (1). — Par contre, si l'on chauffe au bain de sable 10 g. de glycol vers 170° en ajoutant dès que cette température est atteinte, un fragment de chlorure de zinc sec, il se produit un fort crépitement, accompagné d'un départ d'eau assez net, puis le produit brunit progressivement. Cessant alors de chauffer, on traite, après quelques minutes d'attente, par un mélange tiédi de chloroforme (1/4) et d'alcool (3/4). Il se produit par refroidissement une abondante cristallisation de fines aiguilles fusibles à 139°, identiques à la triphényléthanone. On essore, puis la liqueur-mère est abandonnée au repos. On constate au bout de 48 heures la formation de petites trémies fusibles vers 85°, constituées par de l'aldéhyde triphénylacétique impure. Toutefois, ce procédé ne peut donner plus de 10 o/o d'aldéhyde vis-à-vis de la cétone, formée simultanément. En outre, la présence de résines rend les cristallisations fractionnées particulièrement pénibles. L'influence du réactif déshydratant est donc très nette en ce qui concerne la nature et les proportions relatives des anhydrides formés, et nos essais viennent confirmer les résultats acquis par les auteurs ayant étudié cette question antérieurement.

Il était intéressant d'observer parallèlement le comportement de l'oxyde vis-à-vis d'agents divers, et notamment de

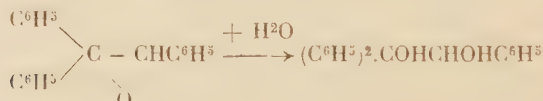
(1) GARDEUR (*loc. cit.*), a utilisé ce réactif déshydratant vis-à-vis du triphénylglycol d'une façon un peu différente et paraît avoir obtenu des rendements très faibles en aldéhyde.

se rendre compte si un réactif convenablement choisi pouvait provoquer l'isomérisation tout au moins partielle de cet oxyde en aldéhyde. A cet effet, nous nous sommes livré aux essais suivants :

a) *Action d'un excès d'acide perbenzoïque sur le triphényléthylène.* — Quand on conduit l'oxydation du triphényléthylène vers 40° en utilisant un excès de réactif oxydant, on obtient un mélange d'oxyde (80 o/o) et de triphényléthanoné (20 o/o), mais non pas d'aldéhyde.

b) *Action de l'acide oxalique à 50 o/o sur l'oxyde.* — On chauffe pendant une heure au B.-M. 5 g. d'oxyde avec 100 cm³ d'acide oxalique à 50 o/o. On laisse refroidir, puis on reprend à l'éther. Les éthers, distillés, laissent un résidu qui, repris à l'alcool à 95° bouillant cristallise rapidement. Les cristaux, essorés et séchés sur une plaque poreuse, fondent à 167° et sont identiques au triphénylglycol. Rendement : 4 g. 3.

Il y a donc eu hydratation de l'oxyde :



c) *De même l'acide sulfurique à 50 o/o et le chlorure de zinc conduisent, soit à un mélange de glycol et d'oxyde, soit à la triphényléthanoné.* — Nous pouvons donc conclure que, contrairement au glycol, l'oxyde n'est pas susceptible de s'isomériser en aldéhyde trisubstituée, même partiellement.

CHAPITRE IX

Diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène et oxyde correspondant.

L'oxyde de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène s'isomérisé exclusivement en anisyl.1.diphényl.1.2.éthanone.2 (syn. :

§ 2. — PRÉPARATION DU DIPHÉNYL.1.1.ANISYL.2.ÉTHYLÈNE.

Dans un ballon contenant 90 g. de diphényl.1.1.anisyl.2.-éthanol.2 on verse par petites portions et en refroidissant un excès de chlorure d'acétyle (100 g.). Il se produit une vive effervescence ainsi qu'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Quand tout le chlorure est versé, on chauffe 1 heure au B.-M. puis on laisse refroidir. On verse ensuite le produit sur de la glace pilée, on reprend à l'éther ; les éthers sont neutralisés avec CO_3Na^2 , séchés et distillés. Le résidu cristallise rapidement. On le dissout dans le minimum de chloroforme chaud, puis on ajoute par petites portions de l'alcool à 95° tiède. L'addition d'alcool provoque rapidement une abondante précipitation de fines aiguilles brillantes de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène, fusible à 84°-85°. On peut également purifier ce produit dans l'éther de pétrole chaud.

Analyse :

Subst.: 0,1320 ; $\text{CO}_2 = 0,4215$; $\text{H}_2\text{O} = 0,074$.

Trouvé : C 0/0 = 87,1 ; H 0/0 = 6,22. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$: C 0/0 = 88,11 ; H 0/0 = 6,29.

Dérivé dibromé. — A 10 g. de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène dissous dans 15 cm³ environ de tétrachlorure de carbone, on ajoute par petites portions 7 g. de brome dilués dans ce même solvant. Au début la décoloration est instantanée et le dégagement de chaleur assez vif. Quand toute la solution bromée est versée, on traite par une solution de CO_3Na^2 à 10 0/0, on décante, on sèche sur SO_4Na^2 puis on élimine au B.-M. l'excès de tétrachlorure de carbone. Le résidu cristallise spontanément. On obtient ainsi la quantité sensiblement théorique de dérivé dibromé, très soluble dans le benzène chaud dans lequel il cristallise par refroidissement en fines aiguilles fusibles à 132°. La cristallisation est accélérée par addition au benzène d'un peu d'éther de pétrole.

Dosage de brome (Méthode de Baubigny). — Subst.: 0,294; Pds d'AgBr = 0,257; Trouvé : Br o/o = 37,2; Calculé pour $C^{21}H^{18}OBr^2$: Br o/o = 35,8.

§ 3. — PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL.1.1.ANISYL.2.ÉTHANONE.2.

Cette cétone s'obtient très facilement par oxydation chromique du diphényl.1.1.anisyl.2.éthanol.2. A 20 g. d'alcool secondaire dissous dans 100 cm³ d'acide acétique bouillant on ajoute 100 cm³ d'une solution acétique d'acide chromique à 10 o/o (deux fois la quantité théorique) puis on chauffe à reflux jusqu'à ce que la solution vire nettement au vert (8 à 10 minutes). Par refroidissement, il se fait un abondant précipité de petites lamelles brillantes. On fait recristalliser dans l'alcool méthylique chaud. On obtient ainsi de très fines aiguilles fondant à 129-130°.

Analyse :

Subst. : 0,13775; CO² : 0,423; H²O : 0,0725.

Trouvé : C o/o = 84,0; H o/o = 5,17; Calculé pour $C^{24}H^{18}O^2$: C o/o = 83,44; H o/o = 5,96.

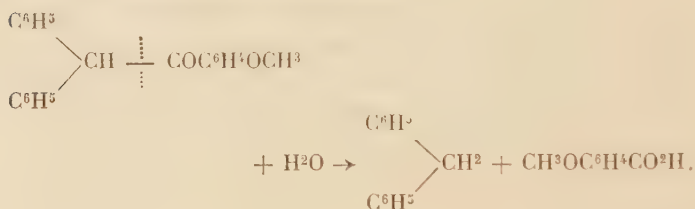
Nous n'avons pu préparer la semicarbazone et l'oxime de cette cétone, même en opérant à chaud et en présence d'un excès de réactifs.

Action de la potasse alcoolique. — A une solution alcoolique de potasse préparée avec 30 cm³ d'alcool à 95° et 7 g. de base on ajoute 5 g. de produit fusible à 129-130°. On chauffe à reflux pendant 8 heures, puis on verse la liqueur dans 200 cm³ d'eau.

a) *Recherche des produits acides.* — La solution alcaline, après épuisement à l'éther, est acidulée par l'acide sulfurique à 25 o/o. L'acide mis en liberté cristallise en fines aiguilles identifiées directement à l'acide anisique. Rendement : 80 o/o de la théorie.

b) *Recherche des produits neutres.* — La solution étherée

primitive est séchée sur SO^2Na^2 , les éthers sont évaporés au B.-M. et le résidu distillé sous pression réduite. Les trois quarts du produit passent entre 140° et 145° sous 13 mm. On isole ainsi une huile très mobile qui cristallise après 48 heures de repos. Les cristaux, séchés sur une plaque poreuse fondent à $25-26^\circ$ et sont identiques au diphénylméthane. Pour plus de sûreté, ce carbure a été oxydé à l'état de benzophénone qui a été identifiée à son tour par son oxime, fusible à 140° . Ainsi se trouve démontrée la constitution du produit d'oxydation du diphényl.1.1.anisyl.2.éthanol.2, d'après la rupture suivante :



§ 4. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE DIPHÉNYL.1.1.ANISYL.2.ÉTHYLÈNE.

A une solution étherée diluée d'acide perbenzoïque contenant 1 g. 70 d'oxygène actif, on ajoute peu à peu en refroidissant 30 g. de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène dissous dans 100 cm³ environ d'éther anhydre. L'oxydation doit être faite lentement, et si les dosages révèlent une absorption d'oxygène trop rapide, il faut refroidir la solution ou même la diluer en ajoutant un volume connu d'éther anhydre. En opérant avec ces précautions, on obtient des rendements en oxyde voisins de 90 o/o. Après le traitement habituel, on isole une huile que l'on reprend aussitôt par 3 fois environ son poids de chloroforme tiède. L'addition de 300 à 350 cm³ d'alcool à 95° à cette solution provoque une précipitation rapide de petites aiguilles brillantes, fusibles à 104° .

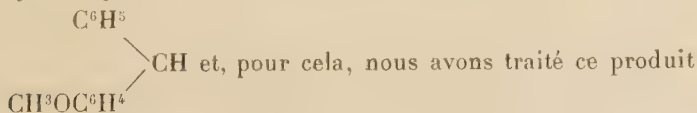
Analyse :

Subst. : 0,139; $\text{CO}^2 = 0,4225$; $\text{H}^2\text{O} = 0,07325$.

Trouvé : C 0/0 = 82,8; H 0/0 = 5,85; Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^2$:
C 0/0 = 83,44; H 0/0 = 5,96.

§ 5. — ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE
DE DIPHÉNYL.1.1.ANISYL.2.ÉTHYLÈNE.

a) *Isomérisation de l'oxyde par la chaleur seule.* — Dans un petit ballon à tubulure latérale, on chauffe lentement 10 g. d'oxyde à la pression atmosphérique jusqu'à ce que la distillation commence (température maximum indiquée par le thermomètre : 390^0). A ce moment, on fait progressivement le vide de façon à amener le produit à distiller entre 250^0 et 260^0 (pression correspondante : 14 mm.). On recueille dans ces conditions une huile très visqueuse, légèrement fluorescente, à odeur faiblement anisée et qui, abandonnée au repos, se prend en masse compacte au bout de 48 heures. Cette masse est séparée des résines qu'elle contient par broyage au mortier avec très peu d'alcool méthylique; la pâte qui résulte de ce broyage est ensuite étendue sur une plaque poreuse et abandonnée jusqu'à dessiccation totale. On recueille au bout de quelques heures une poudre blanche microcristalline fusible à $84-85^0$, identique à l'anisyl.1.1.diphényl.1.2.éthanone.2 (anisyl-désoxybenzoïne) préparée suivant le procédé d'Orékhoff et Tiffeneau (1). Malgré l'identification directe, nous avons tenu à mettre en évidence dans le produit d'isomérisation de l'oxyde de diphényl.1.1.anisyl.2.éthylène l'existence de l'élément de molécule :



(1) ORÉKHOFF et TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.* (1920), t. CLXXI, p. 473 et *Bull. Soc. Chim.* (1921), t. XXIX, p. 445.

par la potasse alcoolique, exactement comme il a été indiqué pour la préparation de la diphényl.1.1.anisyl.2.éthanone.2. Nous avons isolé, d'une part, de l'acide benzoïque, et, d'autre part, en oxydant par l'acide chromique en solution acétique les produits neutres de dédoublement, de l'anisylphénylcétone fusible à 62-63° (1), ce qui démontre l'identité de notre produit avec l'anisyldésoxybenzoïne. Celle-ci conduit en effet aux mêmes molécules de rupture quand on la traite par la potasse alcoolique dans les conditions usuelles.

b) *Isomérisation de l'oxyde par chauffage avec de la ponce sulfurique.* — Si l'on chauffe 10 g. d'oxyde en présence de quelques fragments de ponce sulfurique, successivement jusqu'à 135°, 190°, 255°, 300°, on retrouve, après ces divers essais, l'oxyde inaltéré.

Par contre, en chauffant pendant 2 à 3 minutes à 310°, on obtient un produit assez coloré qui, abandonné au repos, se prend en masse au bout de 48 heures. Par broyage avec de l'alcool méthylique, on isole avec un rendement voisin de 90 o/o une poudre microcristalline fusible à 85°-86°, identique à l'anisyldésoxybenzoïne.

CHAPITRE X

Action de l'acide perbenzoïque sur le tétraphényléthylène.

§ 1. — GÉNÉRALITÉS.

C'est à un point de vue assez différent que nous avons entrepris l'oxydation du tétraphényléthylène par la méthode de Prilesjaieff. En premier lieu, le fait que certaines doubles liaisons, en particulier celle du stilbène (2), et celles des cin-

(1) GATTERMANN, *D. Ch. G.* (1895), t. XXVIII, p. 1206.

(2) M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *loc. cit.*

namates ⁽¹⁾ fixent, l'une difficilement, et les autres ne peuvent absorber un atome d'oxygène en présence d'acide perbenzoïque, même en solution très concentrée, nous conduisit à rechercher les causes de cette résistance variable à l'oxydation et à déterminer, notamment, dans quelle mesure l'influence de la capacité affinitaire des radicaux fixés sur les carbones intéressés par la liaison éthylénique pouvait intervenir pour modifier ses propriétés additives. Des recherches s'imposaient d'autant plus dans cette voie que, à ce point de vue, l'oxydation du stilbène et celles, beaucoup plus aisées, de certains carbures triarylés ⁽²⁾ permettaient de conclure que la substitution, dans la molécule du stilbène, d'un atome d'hydrogène par un radical phényle exaltait dans une certaine mesure la réactivité de la double liaison vis-à-vis du réactif de Prilesjaieff. Il était donc particulièrement intéressant de mettre en évidence l'influence exercée sur cette réactivité par la substitution des 2 atomes d'H disponibles dans la molécule du stilbène. *A priori*, la vitesse de formation des dérivés bromés relatifs à ces divers carbures laissait peu d'espoir que, dans ce dernier cas, la fixation d'un atome d'oxygène fût aisée. En effet, de nombreux exemples nous ont montré que la réactivité des doubles liaisons vis-à-vis du brome et de l'acide perbenzoïque était sensiblement la même ; or, à l'encontre du triphényléthylène, le tétraphényléthylène fixe très péniblement cet halogène et il est assez difficile de se rendre compte si la réaction est totale. Nous n'avons donc pas été surpris de constater que, parallèlement, ce dernier carbure exigeait, en ce qui concerne la réaction de Prilesjaieff, une oxydation conduite en solution chloroformique très concentrée et maintenue constamment vers 45°. En opérant ainsi, l'oxydation totale de 4 g. de carbure demande environ 72 heures, et l'on obtient, après le traitement habituel, la quantité sensiblement théorique d'un pro-

⁽¹⁾ BOSEKEN, *loc. cit.*

⁽²⁾ Notamment : $(C^6H^5)_2.C = CHC^6H^5$ et $(C^6H^5)_2.C = CHC^6H^4OCH^3$.

duit cristallisé, fusible à $193-194^0$ sur le mercure, auquel l'analyse permet d'attribuer la formule brute : $C^{26}H^{20}O$, et qui peut être considéré avec certitude comme l'oxyde interne du tétraphényléthylène.

En second lieu, cette synthèse présentait un certain intérêt se rattachant à l'identification de ce produit avec l'oxyde, désigné le plus souvent par les auteurs sous le nom d' α -pinacoline, résultant notamment de nombreuses réactions de réduction de la benzophénone. Or, les divers chimistes ayant obtenu ce corps n'ont pu, en général, affirmer qu'ils étaient en présence d'un oxyde interne, et cela vraisemblablement parce que, d'une part, cet oxyde se trouve presque toujours mélangé à une certaine proportion de β -pinacoline isomère très difficile à éliminer totalement, et que, d'autre part, il présente un point de fusion variable suivant le procédé de détermination : bain d'acide, mercure, etc., auquel on fait appel (1).

Quoi qu'il en soit, si l'on considère dans l'ordre chronologique les travaux que la série a suscités, on constate que les premières recherches, faites en 1872 par A. Behr (2), ont conduit directement à l'oxyde pur par la méthode simple de l'oxydation chromique ménagée du tétraphényléthylène en solution acétique (3). Quelques années plus tard, Thörner et Zincke (4) ayant isolé, au moyen de divers procédés de réduction appliqués à la benzophénone, un mélange de deux corps difficilement séparables et auxquels la même formule brute : $C^{26}H^{20}O$, paraissait devoir s'appliquer, voulurent comparer directement leurs produits à celui de Behr. A cet effet, ils traitèrent à leur tour le tétraphényléthylène par

(1) Fait également observé pour la benzopinacone, A. VALEUR, *C. R. Ac. Sc.* (1904), t. CXXXIX, p. 180.

(2) A. BEHR, *B.*, 5 (1872), p. 277.

(3) Répétant l'expérience de cet auteur, nous avons pu nous assurer que le produit obtenu était identique à l'oxyde préparé selon le procédé de Prilesjaeff.

(4) THÖRNER et ZINCKE, *B.*, 11 (1878), p. 68 et p. 1396.

l'acide chromique, mais ne purent obtenir l'oxyde. Comme ils ne réussirent point, en outre, à isoler suffisamment de produit pur fusible à 193° à partir des mélanges que leur donnait la benzophénone, les conclusions qu'ils formulèrent ne réussirent qu'à provoquer de nouvelles recherches. C'est ainsi que, un peu plus tard, Paal ⁽¹⁾, reprenant la question, obtint un mélange d'oxyde P. F. : 193° et de β .pinacoline P. F. : 179° par réduction de la benzophénone au moyen d'un procédé légèrement différent de celui de Thörner et Zincke, et put identifier à l'oxyde de Behr le corps à point de fusion élevé qu'il avait isolé. Enfin, Schmildin et Escher ⁽²⁾ préparèrent une fois de plus l' α .pinacoline avec de très bons rendements par action de l'eau à 100° sur le dichlorure du tétraphényléthylène, et l'étudièrent soigneusement au point de vue chimique. Nous avons répété avec notre produit quelques-uns des nombreux essais effectués par ces auteurs et, dans les deux cas, les résultats ont été absolument concordants.

En résumé : 1^o L'acide perbenzoïque est susceptible, dans certaines conditions de température et de concentration, de céder de l'oxygène à des carbures éthyléniques aromatiques à poids moléculaire élevé, et de donner lieu à des réactions totales. Indépendamment, en outre, de toute considération de poids moléculaire, la réactivité des doubles liaisons vis-à-vis de ce réactif paraît dépendre dans une large mesure du caractère symétrique ou asymétrique de la molécule soumise à l'oxydation, les molécules à caractère symétrique, telles que : stilbène, tétraphényléthylène, etc... passant plus difficilement à l'état d'oxyde que les autres.

2^o L'oxyde de tétraphényléthylène préparé par la méthode de Prilesjaieff est identique à l'anhydride de la benzopinacone, désigné sous le nom d' α -pinacoline, obtenu par les

⁽¹⁾ PAAL, *B.*, 17 (1884), p. 911.

⁽²⁾ SCHMILDIN et ESCHER, *B.*, 43 (1910), pp. 1153-1158.

diverses synthèses dont nous venons d'exposer les résultats essentiels ⁽¹⁾.

§ 2. — CONSIDÉRATIONS SUR LA PRÉPARATION
DU TÉTRAPHÉNYLÉTHYLÈNE

Pour préparer ce carbure, un procédé simple consiste à déshydrater par le chlorure d'acétyle le carbinol correspondant. Malheureusement, il est difficile d'obtenir cet alcool avec de bons rendements en utilisant la méthode indiquée par Orékhoff ⁽²⁾, et qui repose sur la réaction :



De même, si l'on fait appel à l'action du chlorure de magnésium-benzhydryle sur la benzophénone :



on constate que la proportion d'alcool tertiaire formée est encore plus faible. En effet, quand on fait réagir le chlorure de benzhydryle ⁽³⁾ sur le magnésium au sein de l'éther anhydre, il se produit une vive réaction et, simultanément, il précipite une masse cristalline qui, essorée et recristallisée dans le benzène chaud, fond à 209°. Nous avons identifié ce produit au tétraphényl.1.1.2.2. éthane obtenu d'autre part par action du sodium sur le chlorure de benzhydryle en solution benzénique ⁽⁴⁾. On se trouve donc en présence d'une

⁽¹⁾ La nécessité dans laquelle nous nous sommes trouvé de répéter la plupart des expériences des anciens auteurs à des fins d'identification nous conduisit à rechercher, parallèlement, quelles pouvaient être les conditions expérimentales les plus favorables à la formation d'une proportion importante d'oxyde dans les nombreuses réactions de réduction de la benzophénone que signale la littérature. Nous renvoyons, pour l'exposé des résultats de cette étude, à la fin du présent chapitre.

⁽²⁾ ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1919), t. XXV, p. 188.

⁽³⁾ ENGLER et BETHGE, *B.*, 7 (1874), p. 1228.

⁽⁴⁾ ENGLER, *B.*, 11 (1878), p. 927.

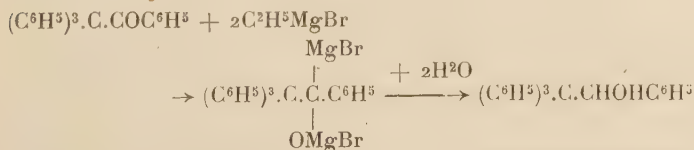
réaction de doublement tout à fait analogue à celle que L. Bert ⁽¹⁾ signale pour le bromure correspondant :



En présence de ces faits, nous avons cherché dans une autre voie, et nous allons décrire rapidement le procédé de préparation auquel nous nous sommes arrêté, procédé qui présente le double avantage d'être rapide et de donner de bons rendements.

1° On commence par préparer de la tétraphényl.1.1.2.2. éthanone.2 (β -benzopinacolone) par la méthode de Paal ⁽²⁾, en faisant réagir un excès de chlorure d'acétyle sur une solution étherée de benzophénone en présence de poudre de zinc. La réaction est très violente. Il est prudent d'ajouter le chlorure goutte à goutte et de refroidir de temps à autre. Dans ces conditions, 60 g. de benzophénone donnent environ 50 g. de β .pinacolone pure, après deux cristallisations du produit de la réaction dans l'éther acétique.

2° On ajoute ensuite cette cétone à une solution étherée de bromure de magnésium-éthyle, en ayant soin de prendre 2 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 mol. de β .pinacolone. La réaction est assez vive. On termine en chauffant une heure au B.-M., puis on décompose à la façon habituelle. On isole ainsi la quantité sensiblement théorique du tétraphényl.1.1.2.2. éthanol.2 ⁽³⁾ fusible à 153°, résultant d'une réduction apparente du produit cétonique ⁽⁴⁾ :



⁽¹⁾ L. BERT, *C. R. Ac. Sc.* (1923), t. CLXXVII, p. 324.

⁽²⁾ PAAL, *loc. cit.* ; KISHNER (*Journ. S. Ch. Russe*, 1910, t. XLII, p. 1236) obtient également cette cétone par réduction de la benzophénone à chaud en présence d'étain et d'HCl concentré. Toutefois les rendements sont très inférieurs à ceux auxquels conduit la méthode de Paal.

⁽³⁾ DELACRE, *Bull. Ac. R. Belgiq.* (3), t. XX, pp. 109 et suiv.

⁽⁴⁾ PRILESJAIEFF, *Bull. C. Ch.* (1909), t. VI, p. 109 ; A. GORSKI, *Journ. S. Ch. Russe* (1913), t. XLIV, p. 581.

3° L'alcool secondaire ainsi préparé est traité par un excès de chlorure d'acétyle. On termine par un chauffage de une heure environ au B.-M., puis on décompose comme à l'ordinaire.

On obtient ainsi par transposition rétropinacologique un carbure brut qui, recristallisé dans le benzène chaud, se présente sous la forme de petits cristaux brillants fusibles à 221° .

§ 3. — PRÉPARATION DE L'OXYDE DE TÉTRAPHÉNYLÉTHYLÈNE.

A une solution chloroformique concentrée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 0 g. 30 d'oxygène actif on ajoute 4 g. de tétraphényléthylène dissous dans 50 cm³ de chloroforme et l'on maintient la température du mélange aux environs de 40° . Lorsque l'oxydation est terminée, on isole, après le traitement habituel, un produit qui, recristallisé dans l'alcool bouillant est constitué par de fines aiguilles fusibles sur le mercure à 193° - 194° et au bain d'acide à 198° - 199° .

Analyse :

Subst. : 0,1165 ; $\text{CO}_2 = 0,3835$; $\text{H}_2\text{O} : 0,66$.

Trouvé : C o/o = 89,7 ; H o/o = 6,29 ; Calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$: C o/o = 90,69 ; H o/o = 5,8.

Ce corps a été identifié directement, d'une part, à l'oxyde préparé selon le procédé de Behr par oxydation chromique du tétraphényléthylène, et, d'autre part, au produit à point de fusion élevée qui se forme dans certaines réactions de réduction de la benzophénone, en quantités plus ou moins importantes suivant la composition du milieu réducteur et la température à laquelle on opère. A ce propos, nous ferons les remarques suivantes :

1° En ce qui concerne la réduction par le chlorure d'acé-

tylène et le zinc (Paal), même en opérant à 0° et avec la quantité théorique de chlorure d'acétylène, nous n'avons jamais pu obtenir une proportion relative d'oxyde supérieure à 10 o/o. En outre, le produit est difficilement séparable de l'excès de β .benzopinacoline isomère.

2° Les meilleurs rendements en oxyde ont été obtenus par le procédé de Thörner et Zincke en laissant tomber goutte à goutte une solution alcoolique de benzophénone à 5 o/o dans un mélange de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique concentré dégageant violemment de l'hydrogène. Dans ce cas, la proportion relative d'oxyde atteint 43 o/o.

Si l'on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique dilué, le produit de la réaction est tout différent et on obtient exclusivement de la benzopinacole. Ce fait a été signalé par Linnemann⁽¹⁾ et Thörner et Zincke⁽²⁾. Toutes ces réactions sont susceptibles de donner de 1 à 2 o/o de tétraphényléthylène. Nous n'avons jamais pu isoler, par contre, de benzhydrol.

(¹) LINNEMANN, *Ann. Lieb.*, t. CXXXIII, p. 26.

(²) THÖRNER et ZINCKE, *B.*, 10 (1877), p. 1473.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ISOMÉRIISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE DANS SES RAPPORTS AVEC LES CAPACITÉS AFFINITAIRES.

Les réactions d'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués $(C^6H^5)^2.\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\overset{|}{\text{O}}.\overset{|}{\text{CHR}}$ comportent, comme nous l'avons vu, deux phénomènes distincts : d'une part, rupture de l'une des liaisons de l'oxygène pontal et, d'autre part, migration de l'un ou de l'autre des deux substituants fixés sur le carbone qui est le siège du phénomène migrateur. Dans l'ensemble des cas examinés, suivant la nature du radical R ou plus exactement suivant que la capacité affinitaire de ce radical est plus ou moins grande, on observe des résultats essentiellement différents. Ces différences dans les résultats proviennent non seulement de ce que les capacités affinitaires des divers radicaux R interviennent dans la rupture de l'oxygène pontal, mais aussi de ce que les aptitudes migratrices de ces radicaux par rapport à celle de l'atome d'hydrogène dépendent tout au moins en partie de ces capacités affinitaires.

Dans l'étude ci-après, nous nous proposons d'examiner ces divers problèmes et d'envisager tout particulièrement les relations entre les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices. Toutefois, il importe auparavant de passer en revue les connaissances actuellement acquises sur la valeur des capacités affinitaires des divers radicaux ; nous examinerons ensuite successivement l'influence exercée par ces capacités affinitaires sur le sens de la rupture de l'oxygène pontal et sur les aptitudes migratrices des radicaux ou éléments migrateurs.

CHAPITRE PREMIER

Capacités affinitaires des radicaux organiques.

De nombreux travaux ont déjà été entrepris en vue de fixer l'ordre de grandeur relatif des capacités affinitaires des divers radicaux cycliques ou acycliques, et, quelque variées que soient les méthodes préconisées ⁽¹⁾, ou quelque différent qu'en apparaisse le principe, on a pu établir les règles générales suivantes :

1° *Les radicaux de la série cyclique jouissent de capacités affinitaires nettement supérieures à celles des radicaux de la série acyclique.*

2° *Les divers radicaux de la série acyclique, ainsi que les radicaux mixtes* tels que le benzyle, peuvent être rangés dans l'ordre suivant d'après les valeurs décroissantes de leurs capacités affinitaires relatives : CH^3 , C^3H^7 , C^4H^9 , C^2H^5 , H , $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$. Nous avons incorporé à cette série l'atome d'hydrogène à la place qui paraît lui revenir, notamment d'après les travaux de Skraup, Tiffeneau et Orékhoff. On voit qu'il y a entre les premiers radicaux une certaine alternance, qui a été signalée pour la première fois il y a quelques années par H. Meerwein ⁽²⁾. Cet auteur a admis, en effet, que le radical méthyle absorbe dans sa liaison avec un atome de carbone d'une chaîne carbonée quelconque une plus grande part d'affinité qu'un atome d'hydrogène fixé aux lieu et place de ce radical, ce qui permet d'expliquer pourquoi les divers

⁽¹⁾ Pour les détails concernant ces divers procédés, voir : MM. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, 2° *Conseil de Chimie*, Bruxelles, 1925. *Influence exercée par les atomes*, etc., pp. 247 et suiv. Paris, Gauthier-Villars, 1926.

⁽²⁾ H. MEERWEIN, *Lieb. Ann.* (1919), t. CDXIX, p. 121.

radicaux alcoylés jouissent, suivant le nombre d'atomes de carbone qu'ils possèdent, ou la structure de leur chaîne carbonée, tantôt d'une capacité affinitaire affaiblie, tantôt d'une capacité affinitaire renforcée (¹).

3^o *Les radicaux de la série cyclique, rangés d'après l'ordre décroissant de leur capacité affinitaire forment la série ci-après* (²) : p.NO².C⁶H⁴, p.CH³O.C⁶H⁴, p.C⁶H⁵.C⁶H⁴, p.CH³C⁶H⁴, C⁶H⁵.

Comme on le voit, cet ordre est sensiblement le même que celui suivant lequel se rangent ces radicaux lorsqu'on les envisage d'après leur caractère électronégatif décroissant, caractère que la substitution en para (³) paraît renforcer d'une façon considérable.

CHAPITRE II

Influence des capacités affinitaires des radicaux substituants sur le sens de la rupture de l'atome d'oxygène pontal dans les oxydes d'éthylène.

Nous passerons tout d'abord rapidement en revue les faits connus, puis nous aborderons l'examen des résultats obtenus dans la série des oxydes qui font l'objet du présent travail.

(¹) En outre, il se manifeste peu à peu, au fur et à mesure que la chaîne carbonée s'allonge, un affaiblissement des liaisons fortes et un renforcement des liaisons faibles.

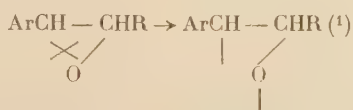
(²) Nous ne mentionnons ici que les radicaux aromatiques fondamentaux étudiés notamment à l'aide de la méthode de l'halochromie des carbinols.

(³) Cette action de renforcement est également manifeste dans le cas où la substitution est faite en position ortho; par contre elle disparaît pratiquement pour la substitution en méta. Dans ce cas on observe même quelquefois un affaiblissement assez net.

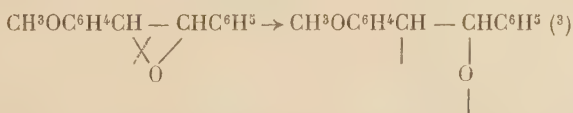
§ 1. — FAITS OBSERVÉS ANTÉRIEUREMENT.

Parmi les oxydes d'éthylène à fonction simple, seuls ceux de la série cyclique ont été étudiés en nombre suffisant pour permettre de comparer les radicaux cycliques aux radicaux acycliques au point de vue de leurs capacités affinitaires relatives. Ces oxydes répondent aux deux types bisubstitués symétriques et trisubstitués examinés ci-après.

A. — *Oxydes bisubstitués symétriques* $\overline{\text{ArCH.O.CHR}}$. — Dans tous les cas où R est un radical acyclique, la rupture a lieu du côté de l'atome de carbone substitué par le radical aromatique :



On en déduit que la capacité affinitaire de Ar est supérieure à celle de R. Par contre, lorsque R est un radical cyclique substitué en para, par exemple un anisyle, la rupture a lieu du côté de l'atome de carbone porteur de ce radical ⁽²⁾ :



(1) Dans le présent chapitre, nous ne schématiserons pas le phénomène migrateur; celui-ci n'intervenant que secondairement peut, sans inconvénient, être disjoint du phénomène de rupture, ce qui permet de simplifier l'exposé de ces réactions assez complexes.

(2) En ce qui concerne la série acyclique, c'est-à-dire pour des oxydes de formule $\text{RCH} - \text{CHR}$, aucune recherche systématique n'a



encore été entreprise.

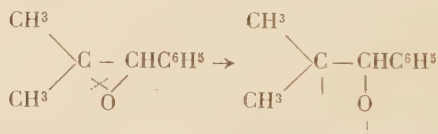
(3) M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *Bull. S. Ch.* (1926), t. XXXIX, p. 763.

B. — *Oxydes trisubstitués du type* $\text{Ar}\overline{\text{CH.O.C}}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$. —

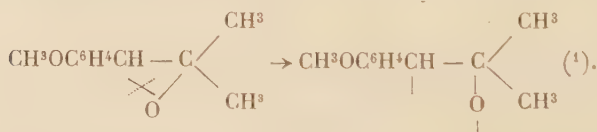
D'une façon générale, ces oxydes se comportent différemment suivant les capacités affinitaires relatives des radicaux R et du radical cyclique Ar. Il est donc nécessaire d'examiner séparément les divers cas connus, à savoir ceux dans lesquels R est un méthyle ou un benzyle.

1° $\text{R} = \text{CH}^3$. — Dans ce cas, la rupture de l'oxygène pontal ne se produit pas du même côté d'une façon constante. Le sens de cette rupture dépend en effet de la nature du radical Ar.

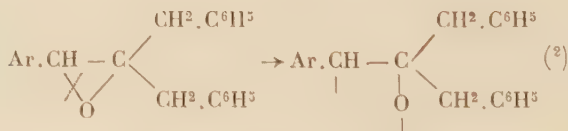
a) Quand $\text{Ar} = \text{C}^6\text{H}^5$, la rupture a lieu du côté du carbone bisubstitué :



b) Au contraire, lorsque Ar est un radical cyclique substitué, la rupture a lieu du côté opposé :



2° $\text{R} = \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$. — Dans ce cas, la rupture se produit toujours du côté radical aromatique, quel que soit ce radical :



(1) M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *loc. cit.*

(2) M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *loc. cit.*

En résumé, si on admet que la rupture de l'oxygène pontal se produit du côté du carbone porteur des substituants à plus fortes capacités affinitaires, on peut conclure que les capacités affinitaires de deux méthyles l'emportent sur celles du phényle et de l'atome d'hydrogène, tandis qu'elles sont plus faibles que les capacités réunies de cet atome et du radical anisyle. Par contre, les capacités de deux benzy-les sont toujours inférieures à celles des radicaux cycliques. On voit ainsi que l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués permet d'apprécier les valeurs des capacités affinitaires des radicaux avec une approximation plus grande que celle fournie par l'étude des oxydes bisubstitués. L'étude de ces derniers oxydes ne conduit, en effet, qu'à des conclusions concernant une seule unité de radical, conclusions que l'on peut schématiser ainsi :



tandis que l'isomérisation des oxydes trisubstitués permet d'écrire :



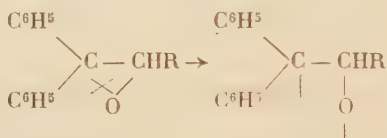
§ 2. — RÉSULTATS NOUVEAUX FOURNIS PAR LES OXYDES

DU TYPE $(\text{C}^6\text{H}^5)^2.\overline{\text{C.O.}}\text{CHR}$

Les faits que j'ai observés dans l'étude des oxydes trisubstitués qui font l'objet de ce travail peuvent se ramener à deux cas essentiels, comportant chacun un sens de rupture différent ; l'un, qui comprend la plupart des oxydes considérés, dans lequel la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté de l'atome de carbone doublement substitué ; l'autre, qui ne comporte, jusqu'ici, qu'un seul exemple, dans lequel la rupture a lieu au contraire du côté de l'atome de carbone monosubstitué. Nous allons examiner successivement chacun de ces deux cas en nous efforçant d'en tirer les conclusions qui

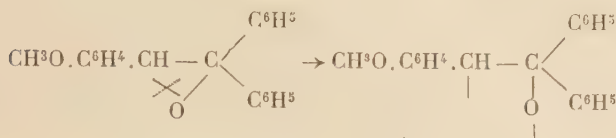
en découlent au point de vue de la connaissance des capacités affinitaires. Pour le second cas, nous étudierons en outre dans un paragraphe spécial, le comportement particulièrement remarquable du glycol de même structure et nous le comparerons à celui de l'oxyde correspondant.

A. — *Rupture de l'oxygène pontal du côté du carbone bisubstitué.* — Cette rupture s'observe lorsque R est remplacé, soit par des radicaux *acycliques* à chaîne linéaire ou ramifiée, tels que : CH^3 , C^2H^5 , isoC^3H^7 , $n.\text{C}^3\text{H}^7$, isoC^4H^9 , $n.\text{C}^4\text{H}^9$, soit par un radical mixte tel que le benzyle $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$, soit enfin par un radical cyclique, mais seulement lorsque ce radical n'est pas fortement électronégatif, notamment pour le radical phényle non substitué. Pour tous ces exemples, la position de l'atome d'oxygène dans les composés résultant de l'isomérisation montre que le schéma de la rupture est le suivant :



Autrement dit, la rupture a toujours lieu du côté du carbone bisubstitué parce que, dans les divers cas considérés ici, la capacité affinitaire totale des deux radicaux phényles substitués sur ce carbone est supérieure aux capacités du radical R et de l'atome d'hydrogène fixés sur le carbone voisin. On en conclut que, pour de tels oxydes, la rupture a toujours lieu du côté du carbone le plus fortement substitué.

B. — *Rupture de l'oxygène pontal du côté du carbone monosubstitué.* — Lorsque dans les oxydes du type ci-dessus R est un radical à très forte capacité affinitaire, notamment dans le cas du radical anisyle, la rupture a lieu du côté du carbone monosubstitué et exclusivement de ce côté :



Comme on ne connaît pas la valeur relative des capacités affinitaires du radical anisyle et de l'atome d'hydrogène par rapport à la capacité de deux phényles, on ne peut en conclure, comme précédemment, que la rupture se produit du côté du carbone monosubstitué parce que celui-ci possède les plus « fortes » substitutions. Par contre, si l'on admet que la rupture du côté des substitutions les plus « fortes » constitue une règle générale, on peut en déduire que *la capacité affinitaire du radical anisyle augmentée de celle d'un atome d'hydrogène l'emporte sur celle de deux phényles*. Ce résultat est particulièrement précieux, car il permet d'évaluer la capacité relative du radical anisyle par rapport à celle du phényle d'une façon suffisamment approchée.

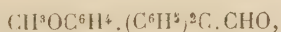
C. — *Comparaison avec le glycol secondaire-tertiaire correspondant*. — Il est intéressant de constater, maintenant, que la stabilité des oxhydyles secondaire et tertiaire du glycol ⁽¹⁾ qui correspond à l'oxyde précédent



n'est pas influencée de la même manière que les liaisons de l'oxygène pontal dans cet oxyde. On constate en effet que, traité par l'acide sulfurique dilué, ce glycol se déshydrate en donnant un mélange à parties sensiblement égales de deux produits, l'un à fonction cétonique qui est identique à celui qu'on obtient par isomérisation de l'oxyde :

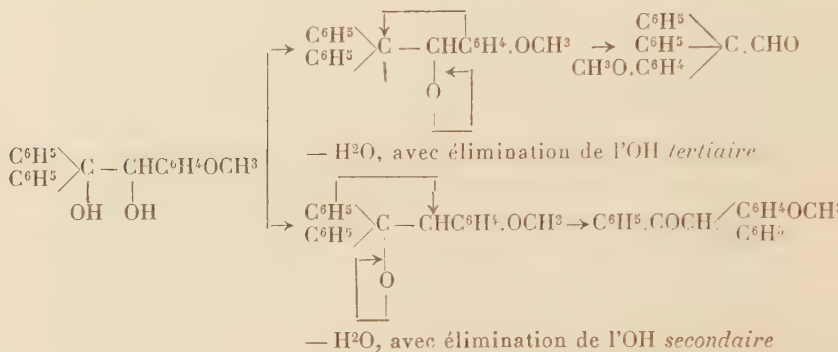


l'autre à fonction aldéhydique :



⁽¹⁾ TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*

qui ne se forme pas, par contre, dans cette isomérisation ⁽¹⁾. La structure de ces produits implique une rupture simultanée des deux oxhydryles du glycol, ce qui permet de conclure que leur stabilité est sensiblement identique, comme le montrent les schémas ci-dessous :



Au point de vue théorique, cette stabilité identique comporte, pour les capacités affinitaires des radicaux ou atomes envisagés des valeurs sensiblement égales.

L'étude comparée de tels composés : glycol et oxyde, conduit donc à penser que, d'une façon générale, les capacités affinitaires des divers radicaux ne sont pas rigoureusement fixes mais que, sous diverses influences, elles oscillent autour d'une valeur relativement définie qu'il est assez difficile cependant de déterminer avec précision, notamment lorsqu'on a recours aux phénomènes de transposition des α -glycols. En effet, il a été observé que de nombreux α -glycols se déshydratent suivant des schémas analogues aux précédents mais que la composition des mélanges que l'on observe paraît être en relation étroite avec la nature du réactif déshy-

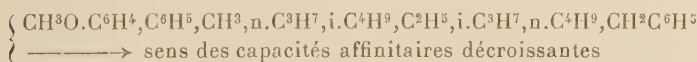
(¹) La dilution de l'acide employé exclut, en ce qui concerne la genèse du produit cétonique, la formation intermédiaire d'une aldéhyde trisubstituée analogue à celles envisagées par S. Daniloff pour certaines déshydratations dans la série des α -glycols.

dratant (1). Il convient donc de tenir compte, dans l'étude des capacités affinitaires à l'aide de ces phénomènes, d'une façon toute spéciale de l'action exercée par le réactif. Ajoutons d'ailleurs que pour ce qui concerne les oxydes d'éthylène, il n'a jamais été jusqu'ici possible, *au cours d'une même isomérisation*, de mettre en évidence une double orientation dans le mode de rupture des liaisons oxydiques. Sans doute, on observe parfois la formation de deux produits isomères, mais ceux-ci ne résultent pas de ce que la rupture de l'oxygène pontal s'est produite dans les deux sens possibles, avec formation de deux structures intermédiaires telles que, par exemple, les suivantes :



Ils résultent, au contraire, comme le montre la place qu'occupe dans ces produits l'atome d'oxygène, de ce qu'il y a simultanément migration du radical R et de l'atome d'hydrogène.

Conclusions. — En résumé, cette étude de la valeur relative des capacités affinitaires d'après l'isomérisation des oxydes d'éthylène permet de conclure que les divers radicaux, tant cycliques qu'acycliques, se rangent suivant la série unique ci-dessous :



Ajoutons que les termes de cette série se trouvent ainsi disposés sensiblement dans le même ordre que celui suivant lequel on peut les ranger d'après leur caractère électro-négatif décroissant, déterminé par diverses méthodes expérimentales.

(1) Voir notamment l'étude de la déshydratation du phénylméthyl-éthylglycol faite par M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *C. R. Ac. Sc.* (1926), t. CLXXXII, p. 1112.

CHAPITRE III

Etude des phénomènes migrateurs dans leurs rapports avec les capacités affinitaires des divers radicaux.

L'étude des aptitudes migratrices des radicaux en fonction de leur capacité affinitaire a conduit à des conclusions nettement contradictoires. Il suffit, pour s'en rendre compte, de les examiner brièvement, telles qu'elles se dégagent des travaux de M. Tiffeneau et de ses collaborateurs. Cet examen fera l'objet d'un premier paragraphe, après quoi nous étudierons ce que nos propres observations nous ont permis de constater.

§ 1. — FAITS OBSERVÉS ANTÉRIEUREMENT.

1° *Comparaison des radicaux cycliques et acycliques.* — D'une façon générale, les radicaux de la série cyclique, c'est-à-dire ceux qui sont doués des plus fortes capacités affinitaires, émigrent mieux que les radicaux de la série acyclique dont les capacités affinitaires sont, comme on le sait, beaucoup plus faibles ⁽¹⁾

2° *Comparaison des radicaux cycliques entre eux.* — Ici encore, ce sont les radicaux à plus forte capacité affinitaire qui émigrent de préférence ; la conclusion reste donc la même que dans le cas précédent.

3° *Comparaison des radicaux acycliques entre eux.* — Dans ce groupe, au contraire, ce sont les radicaux qui jouissent des capacités affinitaires les plus faibles qui émigrent ⁽²⁾.

⁽¹⁾ A ce nouveau point de vue, on peut encore assimiler l'atome d'hydrogène aux radicaux acycliques.

⁽²⁾ On constate en outre que, entre les radicaux pairs et impairs, ce sont les premiers qui émigrent de préférence aux seconds.

On voit quelles contradictions comportent ces diverses conclusions, puisque dans les deux premiers cas les aptitudes migratrices apparaissent comme d'autant plus développées que la capacité affinitaire est plus forte, tandis que dans le troisième cas c'est l'inverse qui se produit. Sans doute ces contradictions résultent vraisemblablement de ce que, d'une part, les séries examinées ne concordent pas rigoureusement entre elles, et, d'autre part, de ce que les données expérimentales sont souvent insuffisantes ou incertaines. Aussi, nous nous proposons de revenir en détail sur ces questions, et de montrer que si de telles contradictions se confirment, elles sont vraisemblablement dues à une interprétation qui, appliquée systématiquement, se montre incapable de répondre aux exigences des faits, et qu'il y aura lieu, dès lors, de modifier d'une façon plus ou moins profonde. Toutefois, avant d'aborder une telle discussion, il importe d'exposer les résultats que nous avons obtenus dans l'étude des migrations qui se produisent au cours de l'isomérisation des oxydes $(C^6H^5)_2\overline{C.O.CHR}$ décrits dans le présent travail. Nous pensons en effet que ces résultats sont de nature à jeter quelque lumière sur cette question qui présente encore beaucoup de points mal élucidés.

§ 2. — MIGRATIONS OBSERVÉES DANS L'ISOMÉRISEMENT DES

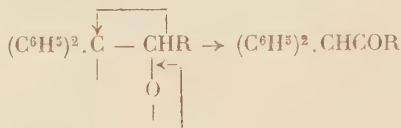


L'examen des diverses réactions d'isomérisation étudiées dans cette série d'oxydes conduit à distinguer deux groupes de faits, les uns pour lesquels il y a *migration exclusive* de l'atome d'hydrogène ⁽¹⁾, et les autres qui comportent une *migration simultanée* de cet atome et du radical R. Ces deux cas seront examinés séparément.

A. *Migration exclusive de l'atome d'hydrogène.* — Nous

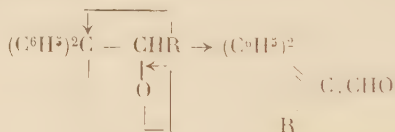
⁽¹⁾ La migration exclusive du radical R n'a jamais été observée, tout au moins dans l'ensemble de nos recherches.

avons observé une migration exclusive de cet atome pour les trois radicaux R suivants : C^6H^5 , CH^3 , C^3H^7 . Pour chacun des oxydes correspondants, on obtient en effet exclusivement le produit à fonction cétonique, formé suivant le schéma :



On voit que dans ces trois cas très nets l'atome d'hydrogène possède des aptitudes migratrices respectivement supérieures à celles de trois radicaux à forte capacité affinitaire, C^6H^5 , CH^3 , et C^3H^7 .

B. *Migrations simultanées de l'atome d'hydrogène (formation de cétone) et du radical acyclique ou hydrocyclique R* (formation d'aldéhyde trisubstitué). On constate que, pour les cinq radicaux R suivants : C^2H^5 , i. C^3H^7 , i. C^4H^9 , CH^2 . C^6H^5 , on obtient, dans l'isomérisation de chacun des cinq oxydes correspondants, outre la cétone $(C^6H^5)^2 \cdot CH \cdot CO \cdot R$, une certaine proportion d'aldéhyde trisubstitué formée d'après le schéma ci-dessous :



Cette proportion de produit aldéhydique croît à mesure que le radical R est de capacité affinitaire plus faible ; elle s'élève de 15 o/o à 58 o/o lorsqu'on passe de $R = C^2H^5$ à $R = CH^2C^6H^5$.

Ces réactions conduisent donc à mettre en évidence l'existence d'un rapport sensiblement constant entre les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices des divers radicaux R et à conclure que pour le type d'oxyde envisagé ici, les aptitudes migratrices de ces radicaux paraissent d'autant plus marquées vis-à-vis de celles de l'atome d'hydrogène, que

leur capacité affinitaire est plus faible. Inversement, on peut admettre que, plus la capacité affinitaire de ces radicaux est forte, plus se trouve facilitée la migration de l'atome d'hydrogène et, par suite, plus la proportion de produit cétonique est considérable. A ce point de vue, on peut rattacher ces résultats à ceux que nous avons exposés dans le premier cas, à savoir que, pour des radicaux R suffisamment « forts » on n'obtient plus que le produit cétonique, c'est-à-dire que la migration de l'atome d'hydrogène, atome dont la capacité affinitaire est relativement faible, devient exclusive.

Si donc on rassemble ces résultats et qu'on range les divers radicaux d'après leurs aptitudes migratrices comparées à celles de l'atome d'hydrogène, on obtient le classement suivant :

{ $\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$, C^4H^9 , i. C^3H^7 , C^2H^5 , i. C^4H^9 , C^3H^7 , CH^3 , C^6H^5 .
(———→ sens des capacités affinitaires croissantes.

L'examen de cette liste montre que l'ordre dans lequel se rangent les radicaux considérés, au point de vue de leurs capacités affinitaires croissantes, correspond à celui de leur groupement d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes. Ainsi, aptitudes migratrices et capacités affinitaires paraissent varier en sens inverse. De telles relations entre ces deux propriétés des radicaux résultent non seulement de

l'étude des oxydes du type $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{R}$, mais encore de l'examen de divers autres phénomènes de transposition et paraît *a priori* susceptible de présenter un caractère assez général.

Malheureusement, un certain nombre de réactions transpositrices qu'on peut considérer comme correctement observées conduisent à admettre que, dans d'autres cas, ce sont au contraire les radicaux à plus forte capacité affinitaire qui jouissent des aptitudes migratrices les plus marquées. Il importe donc de se rendre compte si ces résultats qui s'op-

posent peuvent être conciliés dans un système théorique unique, et dans l'affirmative, de déterminer quel est le critérium qu'il convient d'adopter pour que cette unification soit valable, autrement dit, si l'on admet le principe de la variabilité des aptitudes migratrices, de déterminer quelles sont les causes principales de cette variabilité. Tel est le but que nous tenterons d'atteindre dans les développements qui vont suivre.

§ 3. — EXAMEN CRITIQUE DE LA VARIABILITÉ DES APTITUDES MIGRATRICES. ESSAI DE SYSTÉMATISATION.

Puisqu'il ne paraît pas possible d'exprimer les rapports qui existent entre la capacité affinitaire et les aptitudes migratrices à l'aide d'une règle unique ne faisant intervenir que la seule capacité des radicaux migrateurs, il faut admettre que les phénomènes de migration se développent sous l'empire d'influences diverses parmi lesquelles celle qu'exerce la capacité de ces radicaux, pour manifeste qu'elle soit, ne peut suffire à régir seule dans tous les cas, le phénomène migrateur. Si, dans leur ensemble, ces influences diverses sont encore très mal déterminées, il a toutefois été reconnu, que pour certains cas précis, les radicaux fixés sur l'atome de carbone « récepteur » ⁽¹⁾ interviennent d'une façon plus ou moins marquée. C'est là un fait dont l'importance est capitale, et qui mérite à cet égard d'être étudié tout particulièrement.

Il importe donc d'envisager le problème dans sa généralité et d'examiner d'une façon détaillée l'influence exercée, aussi bien par les radicaux migrateurs eux-mêmes que par les radicaux qui substituent le carbone « récepteur ». Cet

(¹) Nous entendons ainsi le carbone sur lequel vient se fixer le radical migrateur.

examen s'étendra non seulement aux phénomènes qui ont été déjà décrits par les divers auteurs, mais aussi à ceux qui sont étudiés dans le présent travail. A cet égard, il nous a paru commode de classer les phénomènes migrateurs en un certain nombre de groupes dans lesquels on fait varier successivement : les radicaux migrateurs, en maintenant constants les radicaux fixés sur le carbone « récepteur », puis inversement ces derniers radicaux, ou seulement l'un d'entre eux, en maintenant constants les radicaux ou éléments migrateurs. Ces divers groupes seront examinés séparément.

I. — *Les deux radicaux ou éléments migrateurs sont variables, tandis que les restes fixés sur le carbone « récepteur » demeurent constants.*

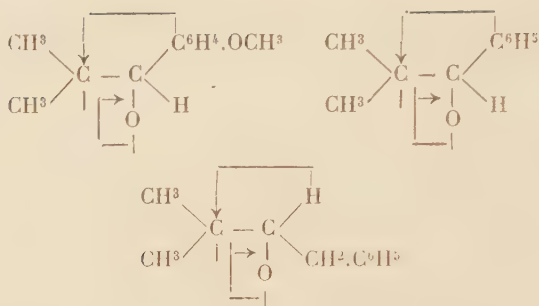
En ce qui concerne le choix des radicaux que nous nous proposons de maintenir constants, nous envisagerons deux cas principaux, l'un dans lequel ceux-ci jouissent de capacités affinitaires moyennes, et l'autre dans lequel ils jouissent au contraire de capacités affinitaires considérables.

1^o L'atome de carbone « récepteur » possède deux radicaux substituants de capacités affinitaires moyennes (radicaux acycliques). Dans les exemples étudiés ci-dessous, les radicaux constants sont deux méthyles, tandis que, en ce qui concerne les radicaux ou éléments migrateurs variables, on prend dans tous les cas un atome d'hydrogène qu'on oppose successivement à trois radicaux : l'anisyle ⁽¹⁾, le phényle ⁽²⁾ et le benzyle ⁽³⁾, dont les capacités affinitaires relatives sont très différentes :

(¹) D'après l'iodhydrique, M. TIFFENEAU et JEANNE LÉVY, *Bull. S. Ch.* (1927), t. XLI, p. 416.

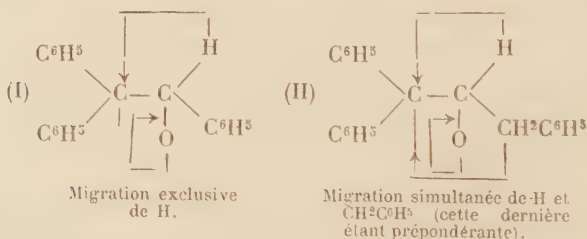
(²) D'après l'oxyde et le glycol, voir p. 21 dans le présent travail.

(³) D'après le glycol, JEANNE LÉVY, *Bull. S. Ch.* (1923), t. XXXIII, p. 1655.



On voit que, dans ces trois cas, quelles que soient les différences de nature dont les radicaux ou éléments susceptibles d'émigrer témoignent, c'est toujours le reste à plus forte capacité affinitaire qui émigre, à savoir l'anisyle ou le phényle de préférence à l'hydrogène, et ce dernier de préférence au benzyle.

2° Le carbone « récepteur » possède deux radicaux de capacités affinitaires considérables (radicaux cycliques). Dans les cas considérés ci-après, les radicaux constants sont deux phényles, tandis qu'en ce qui concerne les radicaux ou éléments migrants, on oppose à l'atome d'hydrogène divers restes dont les capacités affinitaires relatives sont, tantôt plus fortes, tantôt plus faibles. Ces cas correspondent, pour la plupart, à ceux dont l'étude fait l'objet du présent travail, et parmi lesquels nous rappellerons ici les deux suivants :



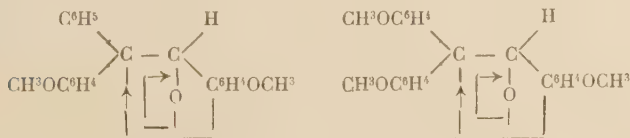
Ainsi, dans le premier cas (I), qui comporte deux radicaux ou éléments à capacités affinitaires nettement tranchées, on observe uniquement la migration du reste à faible capa-

cité ; inversement, lorsque la différence de capacité devient moins marquée (II), il y a migration simultanée, mais dans ce cas on observe la prépondérance migratrice du reste à plus faible capacité. Nous en avons conclu précédemment que, pour des molécules de cette structure, c'est toujours le radical ou l'élément jouissant de la plus faible capacité affinitaire qui émigre de préférence (¹). En résumé, de l'examen d'ensemble de ces deux cas, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° D'une façon générale, l'aptitude migratrice se trouve conditionnée par la capacité affinitaire du radical migrateur, mais dans deux sens totalement différents puisque, tantôt c'est régulièrement le radical à plus forte capacité qui émigre, et tantôt régulièrement le radical le plus faible ;

2° Cette différence fondamentale dans le comportement des divers radicaux, au point de vue de leurs aptitudes migratrices, peut s'expliquer par l'influence qu'exercent à distance les substituants du carbone « récepteur » c'est-à-dire du carbone sur lequel se rend le radical migrateur. La nature de cette influence ne peut pas être déduite d'une façon suffisamment précise des faits exposés ci-dessus ; il est nécessaire,

(¹) Cette règle présente toutefois une exception très importante qui résulte du comportement particulier du radical anisyle. La migration de ce radical est en effet constante quelle que soit la nature des radicaux substituants fixés sur le carbone « récepteur » ; et en particulier pour les cas ci-dessous :



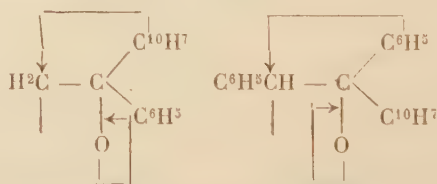
Ces séries sont encore très incomplètes et ne comprennent que des glycols ; peut être l'étude des oxydes d'éthylène correspondants permettra-t-elle d'expliquer, grâce aux renseignements nouveaux qu'elle apportera, la cause de cette migration constante (Les exemples signalés ci-dessus ont été étudiés par MM. ORÉKHOFF et TIFFENEAU, *B. S. Ch.* (1921), t. XXIX, p. 445).

pour cette étude, d'envisager des cas plus favorables, comme ceux examinés ci-après et dans lesquels les radicaux migrants sont constants, alors qu'on fait varier les radicaux fixés sur le carbone récepteur.

II. — *Les deux radicaux ou éléments migrants sont maintenus constants, tandis que les substituants du carbone « récepteur » varient.*

Nous examinerons successivement trois cas dans lesquels les radicaux ou éléments constants qui sont mis en comparaison en vue de déterminer leurs aptitudes migratrices relatives sont tantôt deux radicaux cycliques, tantôt un radical à caractère acyclique et un atome d'hydrogène, tantôt enfin ce même atome et un radical cyclique.

1° Les deux radicaux migrants constants sont cycliques. La comparaison du naphthyle et du phényle constitue un exemple particulièrement net. On sait que le premier de ces radicaux jouit d'une capacité affinitaire supérieure à celle du second. Pour une même réaction de désamination par l'acide azoteux, on constate que lorsque l'atome de carbone « récepteur » comporte deux hydrogènes ⁽¹⁾, c'est exclusivement le naphthyle qui émigre, alors qu'au contraire, lorsque ce carbone comporte un hydrogène et un phényle ⁽²⁾, c'est le phényle qui l'emporte exclusivement, ainsi que le montrent les schémas ci-dessous :



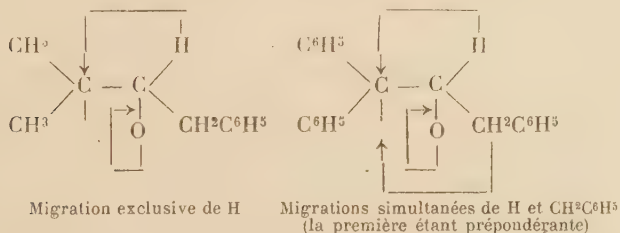
Le renversement dans les aptitudes migratrices relatives

⁽¹⁾ D'après l'aminoalcool, LUCE, *C. R. Ac. Sc.*, (1925), t. CLXXX, p. 145.

⁽²⁾ D'après l'aminoalcool, Mc KENZIE et R. ROGER, *Journ. Ch. Soc.* (1924), t. CXXV, p. 845.

de ces deux radicaux cycliques semble donc résulter de la substitution, sur le carbone récepteur, d'un atome d'hydrogène par un phényle, c'est-à-dire d'un reste à faible capacité affinitaire par un reste de capacité considérable.

2° Les deux radicaux ou éléments migrants constants sont l'un un atome d'hydrogène et l'autre le radical benzyle. Les deux cas qui correspondent aux deux schémas indiqués ci-dessous montrent que les aptitudes migratrices relatives du benzyle et de l'atome d'hydrogène peuvent varier suivant que les deux radicaux fixés sur le carbone « récepteur » sont tous deux acycliques ou tous deux cycliques, c'est-à-direaturent moyennement ou fortement ce carbone. En effet, dans le cas où le carbone « récepteur » est moyennement saturé la migration de l'atome d'hydrogène a lieu exclusivement ⁽¹⁾, tandis que cette migration n'est plus que prépondérante dans la molécule du type triarylé :

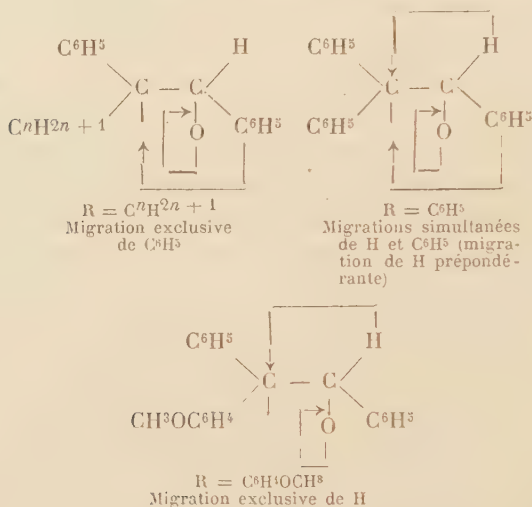


3° Les deux radicaux ou éléments migrants constants sont l'un un atome d'hydrogène et l'autre un phényle. Une série de recherches systématiques, effectuées par divers auteurs ⁽²⁾ dans le groupe des hydrobenzoïnes substituées C⁶H⁵.(R)C.(OH)CHOHC⁶H⁵ permet de constater que les aptitudes migratrices relatives de l'atome d'hydrogène et du radical phényle dépendent étroitement de la capacité affinitaire du substituant R. En effet, si l'on fait successivement R

⁽¹⁾ D'après le glycol, JEANNE LÉVY, *loc. cit.*

⁽²⁾ MM. TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.* ; JEANNE LÉVY, *loc. cit.* ; F. BILLARD, *loc. cit.* ; TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1923), t. XXXIII, p. 195 ; ORÉKHOFF, *Bull. S. Ch.* (1918), t. XXV, p. 9.

égal à divers radicaux acycliques C^nH^{2n+1} ou aux radicaux cycliques C^6H^5 et $CH^3O.C^6H^4$, on voit que la migration phénylique, exclusive pour $R = C^nH^{2n+1}$ se trouve remplacée par une *migration prépondérante* de l'atome d'hydrogène pour $R = C^6H^5$, *migration qui devient exclusive* pour $R = C^6H^4OCH^3$, ainsi que le montrent les schémas suivants :



Comme les divers substituants R considérés jouissent de capacités affinitaires croissantes : $C^nH^{2n+1} < C^6H^5 < CH^3OC^6H^4$, on est amené à conclure que, d'une façon générale, le fait de fixer sur le carbone « récepteur » des radicaux dont la capacité affinitaire est de plus en plus considérable implique une variation concomitante des aptitudes migratrices relatives des radicaux ou éléments susceptibles d'émigrer et tend à provoquer dans la plupart des cas, le renversement complet du phénomène migrateur.

..

En résumé, quelle que soit la nature des éléments ou radicaux considérés, on constate que leurs aptitudes migra-

trices accusent une variabilité très nette qui semble directement conditionnée par la nature des radicaux ou éléments substitués sur l'atome de carbone « récepteur », c'est-à-dire sur le carbone destiné à servir de support au reste migrateur. Comme conséquence de cette donnée concernant la variabilité des aptitudes migratrices en fonction des substituants, nous pensons que, d'ores et déjà, les résultats acquis dans l'étude des phénomènes migrants sont suffisamment nombreux et concordants pour faire l'objet d'un essai de systématisation, et, dans les conclusions ci-après développées, nous indiquerons quels paraissent être, à l'heure actuelle, les divers principes d'ordre général susceptibles de présider à cet essai.

§ 4. — CONCLUSIONS.

Les nombreux cas que nous venons d'envisager et de discuter ont définitivement établi qu'au point de vue des phénomènes migrants, les radicaux ne peuvent plus, comme on l'a proposé ⁽¹⁾, être divisés exclusivement *d'après leur caractère acyclique ou cyclique* en deux groupes comprenant, d'une part, les radicaux acycliques dont les aptitudes migratrices sont d'autant plus marquées que leur capacité affinitaire est plus faible, et, d'autre part, les radicaux cycliques dont les aptitudes migratrices vont de pair avec les capacités affinitaires. En effet, soit qu'on compare deux à deux les divers radicaux cycliques, soit qu'on oppose ces radicaux à l'atome d'hydrogène ou aux divers radicaux acycliques, soit enfin que ces derniers soient comparés entre eux, on constate que, d'une façon générale, au point de vue de la prédominance migratrice, ce sont tantôt les radicaux ⁽²⁾ ou éléments à plus forte capacité, tantôt ceux à plus faible

⁽¹⁾ Voir notamment M. TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*

⁽²⁾ Ceci a lieu quel que soit le caractère cyclique ou acyclique de ces radicaux.

capacité ⁽¹⁾ qui l'emportent. Il semblerait donc à première vue n'exister aucune règle qui permette de classer les phénomènes migrateurs. Toutefois, un examen approfondi de la structure des molécules qui se transposent nous montre que les différences observées concernant la nature du radical migrateur résultent de différences caractéristiques dans la nature des substituants qui sont fixés sur le carbone « récepteur », c'est-à-dire sur le carbone appelé à recevoir le radical ou l'élément migrateur. En effet, dans la plupart des cas où le reste à faible capacité émigre de préférence, on constate que le carbone « récepteur » est substitué par des radicaux cycliques. Inversement, lorsque le carbone est substitué par deux atomes d'hydrogène ou par des radicaux à faible capacité affinitaire, c'est le radical à forte capacité qui émigre. Tout se passe donc comme si, dans ce dernier cas, le carbone « récepteur » disposait d'une affinité libre susceptible de réagir à distance sur le radical à forte capacité affinitaire en favorisant la migration de ce radical. C'est ainsi du moins que MM. Tiffeneau et Orékhoff proposent d'interpréter les aptitudes migratrices inverses du naphthyle et du phényle dans la désamination de certains amino-alcools ⁽²⁾.

Dès lors, l'aptitude migratrice ou, plus exactement, la tendance à émigrer serait la résultante de deux actions, l'une dépendant de l'affinité de liaison que présentent pour l'atome de carbone auquel ils sont liés les radicaux ou éléments migrateurs, et l'autre dépendant de l'affinité échangée à distance par ces radicaux ou éléments avec l'atome de carbone vers lequel ils sont appelés à se rendre. Lorsque l'échange à distance devient négligeable par suite de la présence sur ce carbone de substituants fortement électronégatifs, les comparaisons d'aptitudes migratrices se réduisent à de simples comparaisons des forces d'attache, c'est-à-dire des affinités

⁽¹⁾ Ceci a lieu quel que soit le caractère cyclique ou acyclique de ces radicaux.

⁽²⁾ TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *loc. cit.*

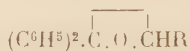
de liaisons. Aussi l'étude intrinsèque de ces forces d'attache ne peut-elle être entreprise que dans certains cas déterminés où le carbone « récepteur » se trouve fortement saturé et ne dispose plus que d'une quantité d'affinité combinable insuffisante pour permettre à l'échange médiateur de se manifester, même lorsque celui-ci semblerait devoir être favorisé par la forte capacité affinitaire de l'un des radicaux susceptibles d'émigrer.

A ce point de vue, l'étude des oxydes $(C^6H^5).^2\overset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}.CHR$ qui fait l'objet de ce travail a fourni des renseignements particulièrement intéressants et permis de mettre en évidence quelques-uns des rapports qui existent entre les aptitudes migratrices et les capacités affinitaires. C'est grâce à cette étude, en effet, que nous avons pu faire les distinctions qui ont été exposées précédemment, et d'où il résulte que *les aptitudes migratrices d'un radical sont essentiellement variables*, et qu'il n'est possible, par suite, de déterminer leur valeur que d'une façon toute relative, par rapport à d'autres radicaux ou éléments déterminés et pour des conditions de structure précises. Néanmoins, la connaissance de cette valeur, malgré son caractère tout relatif, présente une importance capitale pour l'étude des phénomènes de transposition et il convient, semble-t-il, non seulement d'en conserver la notion dans la recherche des forces d'attache et des actions médiates, mais encore d'en étendre l'application à l'ensemble des réactions chimiques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. Conclusions expérimentales.

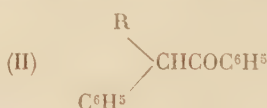
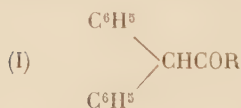
1° Les oxydes d'éthylène trisubstitués du type



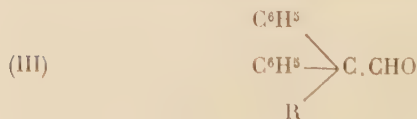
s'obtiennent par oxydation perbenzoïque des dérivés éthyléniques $(C^6H^5)^2.C = CHR$ qui, eux-mêmes, résultent de la déshydratation des alcools tertiaires correspondants : $(C^6H^5)^2.C(OH)CH^2.R$ obtenus en général par action du bromure de magnésium-phényle sur les éthers-sels de la forme RCH^2COOX .

2° Ces oxydes sont susceptibles, sous l'influence de la chaleur, et par rupture d'une des liaisons de l'atome d'oxygène pontal de s'isomériser intégralement en aldéhydes ou en cétones. Cette isomérisation, dont les produits seront précisés ci-après, est accompagnée d'une migration, soit de l'atome d'hydrogène, soit de l'un des trois radicaux fixés sur les deux carbones de la fonction oxyde.

3° Les produits fournis par l'isomérisation des oxydes ci-dessus diffèrent suivant la nature du radical R et répondent à trois types, dont deux comportent une fonction cétonique :



et le troisième une fonction aldéhydique :



a. *Les produits (I) et (III) résultent de la rupture de l'oxygène pontal du côté du carbone bisubstitué.* — Cette rupture s'observe pour les radicaux R suivants :

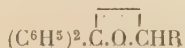


parmi lesquels les trois premiers : C^6H^5 , CH^3 , C^3H^7 , conduisent *exclusivement* au produit cétonique (I) alors que les cinq autres donnent naissance à un mélange en proportions variables du même produit cétonique (I) et de l'aldéhyde trisubstituée (III) dont la proportion dans le mélange varie de 15 o/o à 58 o/o.

b. *Le produit cétonique (II) résulte de la rupture de l'oxygène pontal du côté du carbone monosubstitué.* — Cette rupture n'a été observée que dans un seul cas, pour $\text{R} = \text{CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^5$.

II. Conclusions théoriques.

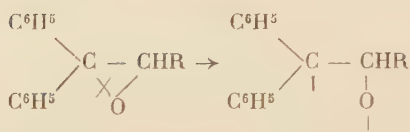
L'isomérisation des oxydes trisubstitués du type



comporte deux phénomènes successifs qu'il convient de dissocier nettement pour faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux. Ces deux phénomènes sont, d'une part, la rupture de l'une des liaisons de l'oxygène pontal et, d'autre part, la migration de l'atome d'hydrogène ou de l'un des radicaux substitués sur les deux carbones de la fonction oxyde.

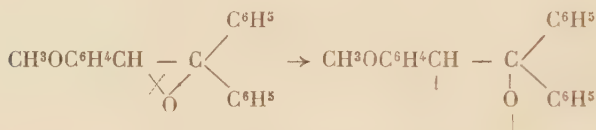
1° *Rupture de l'oxygène pontal.* — Cette rupture peut se produire dans les deux sens, suivant les conditions indiquées ci-dessous :

a. Dans tous les cas où R est un radical acyclique ou hydrocyclique ou même un phényle, la rupture a lieu du côté du carbone bisubstitué :



On peut en tirer cette conclusion que la rupture se produit sur le carbone dont les radicaux substituants possèdent les plus fortes capacités affinitaires.

b. Dans le cas où R est un anisyle, c'est-à-dire un radical à très forte capacité affinitaire, la rupture a lieu du côté du carbone monosubstitué :



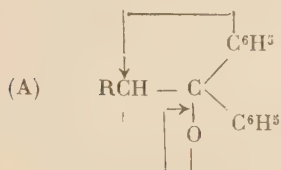
Etant donné que la capacité affinitaire de l'atome d'hydrogène doit être considérée comme très faible, on peut conclure que celle du radical anisyle se rapproche très sensiblement de celle des deux phényles.

Si l'on adopte la classification des radicaux en radicaux électropositifs et électronégatifs, on peut également exprimer l'ensemble de ces résultats en écrivant que la rupture de l'oxygène pontal se fait du côté du carbone porteur des radicaux les plus électronégatifs, c'est-à-dire sur le carbone le plus électropositif.

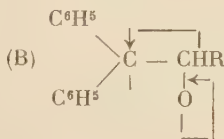
2° *Aptitudes migratrices des radicaux ou éléments fixés sur les deux atomes de carbone de la fonction oxyde.*

Les divers phénomènes migrateurs susceptibles de se produire au cours de l'isomérisation des oxydes d'éthylène

$(\text{C}^6\text{H}^5)_2\overline{\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CHR}}$ peuvent être représentés par les schémas ci-dessous :



Une seule possibilité :
Migration de C_6H_5



Deux possibilités :
1° Migration de R,
2° Migration de H.

Parmi ces phénomènes migrateurs, celui qui résulte du schéma (A) n'a pas été pris en considération, car les deux radicaux susceptibles d'émigrer sont identiques et la comparaison de leurs aptitudes migratrices n'offre par suite aucun intérêt.

Seules les migrations qui résultent du schéma (B) ont fait l'objet d'une étude approfondie, car elles permettent de comparer les aptitudes migratrices de l'atome d'hydrogène avec celles des divers radicaux R et aussi, pour des raisons que nous avons exposées précédemment, de comparer les aptitudes migratrices relatives de ces radicaux entre eux.

L'examen de ces phénomènes permet de conclure que dans l'ensemble des cas examinés par nous, *il y a toujours migration de l'atome d'hydrogène* ; celle-ci est tantôt *exclusive*, notamment lorsque cet atome est opposé à un radical R à forte capacité affinitaire (C^3H^7 , CH^3 , C^6H^5) tantôt *accompagnée d'une migration plus ou moins importante du radical R* notamment lorsque celui-ci jouit d'une faible capacité affinitaire (C^2H^5 , $i.C^3H^7$, $-CH^2C^6H^5$, etc...). Il en résulte que, *en ce qui concerne les oxydes étudiés dans le présent travail, les aptitudes migratrices des divers radicaux*, considérés par rapport à celle de l'atome d'hydrogène, apparaissent comme d'autant plus marquées que leurs capacités affinitaires sont plus faibles, ou, en d'autres termes, que *leur caractère électropositif est plus accusé*. Si cette règle ne semble pas s'appliquer à tous les autres oxydes examinés jusqu'ici par les divers auteurs, et si elle n'offre pas un

caractère de généralité absolue, cela tient vraisemblablement à ce fait que d'autres facteurs indépendants de la capacité affinitaire du radical migrateur entrent en jeu au moment du regroupement intramoléculaire consécutif à la rupture d'une des liaisons de l'oxygène pontal.

Parmi les facteurs susceptibles de provoquer de telles perturbations, nous avons pu mettre en évidence celui qui dépend de la nature des substituants fixés sur l'atome de carbone ou se rend le reste migrateur, et il est vraisemblable que l'étude physico-chimique de ces oxydes permettra d'en découvrir de nouveaux.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théorie électronique de la valence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Juin 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

